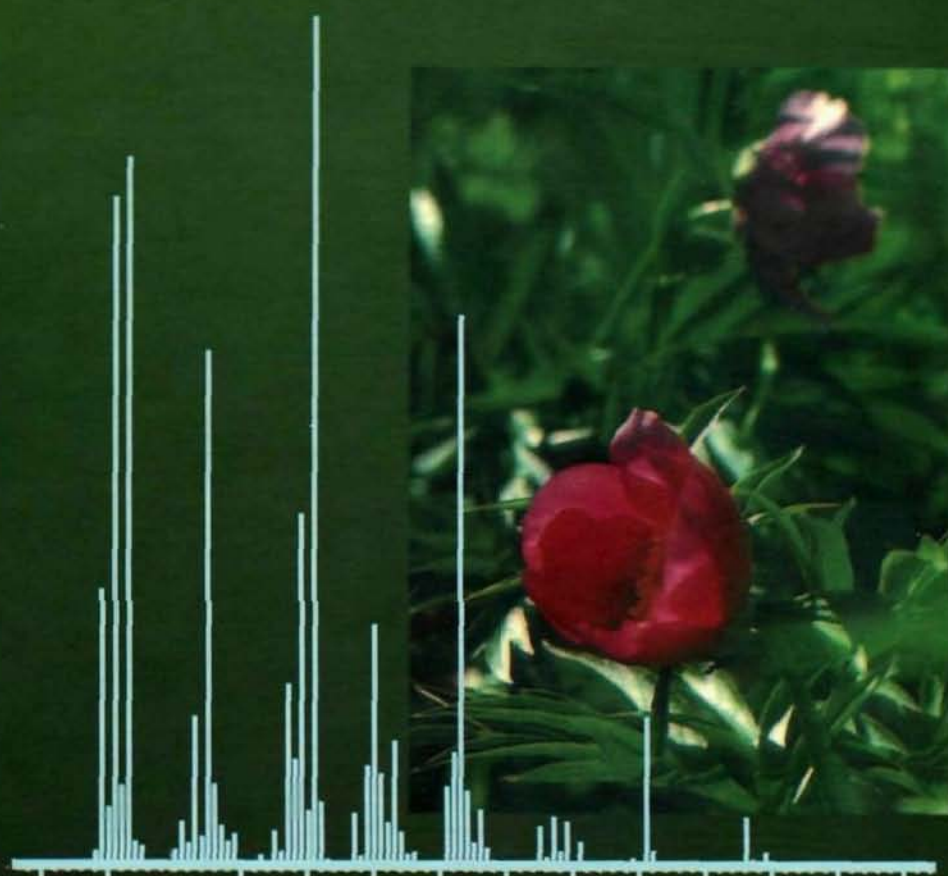


Российская академия наук  
Сибирское отделение  
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

**А. В. Ткачёв**

## **Исследование летучих веществ растений**



**Химия природных и физиологически активных веществ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

А. В. Ткачёв

# Исследование летучих веществ растений



Новосибирск

2008

ББК 57  
Т 484

Ткачёв А.В.

Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. Издательско-полиграфическое предприятие «Офсет». 2008. — 969 с.: ил.

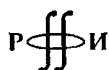
Библиография — 563 ссылки

ISBN 978-5-85957-056-0

Монография, написанная в результате анализа новейшей научной литературы и обобщения собственного многолетнего опыта автора, представляет собой полное руководство по изучению химического состава летучих веществ растительного происхождения методом хромато-масс-спектрометрии, включая энантиоселективный анализ индивидуальных компонентов и их смесей. В книге приводятся необходимые сведения о традиционных методах лабораторного и промышленного получения эфирных масел и разнообразных методах извлечения летучих веществ (перегонка с водяным паром, экстракция органическими растворителями, экстракция перегретыми парами органических растворителей, параллельная двойная экстракция водяным паром и органическим растворителем, экстракция суперкритическими флюидами, твердофазная микроэкстракция), об особенностях анализа смесей летучих веществ, полученных тем или иным способом, основные приемы обработки хромато-масс-спектрограмм с применением современных программных средств и методы идентификации компонентов смесей с использованием линейных индексов удерживания и полных масс-спектров, масс-спектры электронного удара более 1650 природных веществ и их производных, обнаруживаемых среди летучих выделений растений, а также параметры разделения энантиомеров летучих растительных веществ и некоторых их производных.

Монография подготовлена в плане методического обеспечения работ в рамках исследовательского проекта «Развитие спектрально-аналитических методов в исследованиях низкомолекулярных органических веществ природного и антропогенного происхождения» и предназначена для научных работников и инженеров-исследователей, занимающихся вопросами установления состава смесей летучих веществ растительного происхождения, а также для аспирантов, стажеров и студентов старших курсов высших учебных заведений.

Книга подготовлена и издана при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты РФФИ №№ 07-03-00620-а и 08-03-07020-д)



Макет книги создан с помощью издательской системы L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X в среде Linux OpenSUSE 10.3 (<http://www.opensuse.org/>)

*Книга рекомендована к изданию Учёным Советом Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)*

Рецензенты

д.х.н. Ефремов А.А. (Сибирский федеральный университет, г. Красноярск)

к.х.н. Морозов С.В. (НИОХ СО РАН)

к.х.н. Покровский Л.М. (НИОХ СО РАН)

Все права защищены. Никакая часть этой книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами без письменного разрешения владельца авторских прав.

ISBN 978-5-85957-056-0

© А.В. Ткачёв, 2008

# Оглавление

Предисловие	9
<b>1 Летучие вещества</b>	<b>13</b>
1.1 Что такое «растительного происхождения»?	14
1.2 Значение летучих веществ растений	16
Научные журналы	22
1.3 Эфирные масла	22
1.3.1 Этимология	24
1.4 Производство эфирных масел	25
1.4.1 Перегонка с водяным паром	27
Перегонка при атмосферном давлении	27
Перегонка при повышенном давлении	28
Перегонка при пониженном давлении	29
1.4.2 Анфлераж	29
1.4.3 Мацерация	30
1.4.4 Экстракция органическими растворителями	31
1.4.5 Сверхкритическая экстракция	32
1.4.6 Прессование	33
1.5 Об анатомии и морфологии растений	33
1.6 Лабораторные методы извлечения летучих веществ	36
1.6.1 Получение эфирных масел перегонкой	36
с водяным паром	36
Эфирное масло легче воды	37
- Эфирное масло тяжелее воды	45
- Эфирное масло <i>НЕ</i> легче и <i>НЕ</i> тяжелее воды	46
Перегонка на ротационном вакуумном испарителе	46
Выход эфирного масла	47
1.6.2 Двойная экстракция	48
1.6.3 Экстракция парами органического растворителя	49
1.6.4 Сверхкритическая экстракция	51
1.6.5 Экстракция из растворов	51
- Экстракция органическими растворителями . . .	52



	Твёрдофазная экстракция	53
1.6.6	Твёрдофазная Микроэкстракция	54
	Микроэкстракция на тонкую нить	55
	Сорбция на якорь магнитной мешалки	58
	Сорбция на полимерную плёнку	60
	Динамическая твёрдофазная экстракция	60
1.6.7	Микроэкстракция горячей водой	
	под давлением	63
1.6.8	Использование микроволнового излучения	64
<b>2</b>	<b>Газо-жидкостная хроматография</b>	<b>65</b>
2.1	Общие сведения	66
2.1.1	Терминология	66
2.1.2	О летучести веществ	67
2.1.3	Хроматографическое оборудование	68
	Колонки и фазы	68
	Детекторы	70
	Газ-носитель	71
	Выбор температурного режима	72
2.2	Количественный анализ	73
2.2.1	Определение абсолютного содержания компонентов	73
2.2.2	Определение микрокомпонентов	74
2.2.3	Определение соотношения компонентов	75
2.2.4	Источники ошибок	76
2.3	Качественный анализ: идентификация	78
2.3.1	Идентификация известных компонентов	78
2.3.2	Индексы удерживания	79
	Индексы удерживания Ковача	80
	Линейные индексы удерживания	81
	Другие системы и пересчёт значений	81
	Предсказание значений индексов	83
2.3.3	Точность в определении индексов удерживания	83
	Состояние колонки	84
	Определение качества колонки	86
	Соотношение компонентов смеси	87
	Режим программирования температуры	89
2.4	Как ускорить анализ	90
2.4.1	Поликапиллярная хроматография	94
2.4.2	Хроматография на тонких капиллярных колонках	94
2.5	Как повысить надёжность идентификации	95
2.5.1	Применение колонок другой полярности	96
2.5.2	Получение производных . . . . .	97

- Получение ацетатов спиртов	98
Получение пропионатов, бутиратов, валератов	99
Получение формиатов	100
2.5.3 Измерение других аналитических параметров	104
2.6 Гибридные методы	105
2.7 Препаративная газовая хроматография	106
2.8 Двумерная хроматография	108
<b>3 Энантиоселективная газовая хроматография</b>	<b>111</b>
3.1 ГЖХ диастереомерных производных	114
3.2 Энантиоселективная (хиральная) ГЖХ	115
3.3 Типы хиральных фаз для ГЖХ	116
3.4 Циклодекстрины в энантиоселективном анализе	117
3.5 Хиральные селекторы на основе циклодекстринов	119
3.6 Синтез замещенных циклодекстринов	121
3.6.1 Получение 2,3,6-три- <i>O</i> -алкилпроизводных	123
3.6.2 Модификация гидроксила <i>O</i> -6	123
3.6.3 Модификация гидроксильных групп <i>O</i> -2 и <i>O</i> -6	125
3.6.4 Модификация гидроксила <i>O</i> -3	128
3.6.5 Модификация гидроксила <i>O</i> -2	128
3.6.6 Миграция групп <i>O</i> -2 → <i>O</i> -3	130
3.6.7 Синтез <i>O</i> -пропильных производных	130
3.7 Оптимизация циклодекстринового селектора	131
3.8 Температура анализа	133
3.9 Детектирование	134
3.10 Препаративная хиральная ГЖХ	138
3.11 Идентификация энантиомеров	140
3.12 Таблицы экспериментальных данных	142
<b>4 Хромато-масс-спектрометрия</b>	<b>143</b>
4.1 ГЖХ-МС: общие сведения	143
4.1.1 Масс-спектрометр как детектор: устройство и возможности	144
4.1.2 Количественный анализ	146
4.1.3 Качественный анализ	147
4.2 Программное обеспечение для ГЖХ-МС	148
4.3 Расшифровка данных ГЖХ-МС	154
4.3.1 Определение индексов удерживания	155
Использование внутреннего стандарта	155
- Фиксирование времен удерживания	157
4.3.2 Идентификация по масс-спектрам	157
- Поиск масс-спектра в базах данных . . . . .	158

	Работа с «неизвестными» компонентами	159
4.3.3	Вычитание масс-спектров	164
	Вычитание фона	164
	Вычитание одного масс-спектра из другого	164
4.3.4	Анализ перекрывающихся пиков	165
	Частичное перекрывание двух компонентов	165
	- Полное перекрывание двух компонентов	170
	Перекрывание пиков трёх и более компонентов	171
	Деконволюция	171
4.4	Особенности анализа соединений разных групп	172
4.4.1	Терпеноиды	172
	Монотерпеноиды	173
	- Сесквитерпеноиды	173
	Дитерпеноиды	174
	Тритерпеноиды	175
4.4.2	Алифатические соединения	177
4.4.3	Ароматические производные	180
4.5	Дополнительная пробоподготовка	180
4.5.1	Растительные экстракты с точки зрения ГЖХ	183
	Гидродистилляция и пародистилляция	183
	Двойная экстракция	183
	- Экстракция парами растворителя	183
	Анфлераж и мацерация	183
	Экстракция жидкостями и флюидами	184
	Прессование	184
	Твёрдофазная экстракция	185
4.5.2	Предварительная обработка образца	185
	- Перегонка	186
	Хроматографическое разделение	189
	Отделение кислот	193
4.6	Артефакты	194
4.6.1	Характеристика процессов, приводящих к артефактам	194
	- Термические процессы	194
	Действие света	197
	- Окисление	197
	- Действие кислот	198
4.6.2	Примеры образования артефактов	198
	- О цвете масла: хамазулены	198
	Деструкция линалилацетата	200
	Гидролиз сложных эфиров	202
	- Продукты деструкции хлорофилла . . . . .	203

Пероксиды и продукты их деструкции	204
Превращения <i>n</i> -ментановых монотерпеноидов	205
Рацемизация хризантена и филифолена	205
Галогенсодержащие соединения	205
Взаимопревращения гермакранов и элеманов	206
Превращения бициклогермакрена	208
Циклизации гермакрена D	208
Превращения производных кариофиллена	209
Окисление альдегидов	211
- Рацемизация	212
- Димеризация, олигомеризация, полимеризация	213
4.6.3 Погрешности в пробоподготовке	215
4.6.4 Нативные компоненты или артефакты?	216
<b>5 Масс-спектры летучих растительных веществ</b>	<b>221</b>
5.1 Номенклатура	221
5.2 Условия регистрации хромато-масс-спектрограмм	224
5.2.1 Хроматографический анализ	224
Тип колонки	224
Температурный режим хроматографирования	224
Газ-носитель	225
Подготовка образцов для анализа	225
Ввод пробы	226
Вычисление индексов удерживания	226
5.2.2 Масс-спектрометрическое детектирование	226
5.3 Как пользоваться атласом спектров	227
5.3.1 Структура приводимых данных	227
5.3.2 Что следует учитывать при идентификации	227
5.4 Атлас спектров	230
<b>А Определение масла в лекарственном сырье</b>	<b>782</b>
А.1 Метод 1	782
А.2 Метод 2	783
А.3 Метод 3	785
А.4 Метод 4	785
<b>Б Определение качества колонки</b>	<b>787</b>
Б.1 Неполярная фаза	787
Б.2 Полярная фаза	789
<b>В Получение силиловых эфиров</b>	<b>790</b>
В.1 Триметилсилиловые эфиры	790
В.2 <i>трет</i> -Бутилдиметилсилиловые эфиры . . . . .	792

<b>Г Удерживание и масс-спектры тритерпеноидов</b>	<b>794</b>
Стерины, тритерпеновые спирты и <i>O</i> -ацильные производные	797
<i>O</i> -триметилсилильные производные фитостеринов и тритерпеновых спиртов	799
<b>Д Разделение энантиомеров летучих веществ</b>	<b>801</b>
Монотерпеноиды	802
Сесквитерпеноиды	813
Дитерпеноиды	814
Нетерпеновые соединения	816
<b>Алфавитный указатель</b>	<b>826</b>
Номера соединений по <i>Chemical Abstract Service</i>	832
Перечень веществ в алфавитном порядке	840
Перечень веществ в порядке увеличения индексов удерживания	878
<b>Указатель соединений</b>	<b>832</b>
<b>Литература</b>	<b>912</b>

# Предисловие

Изучение летучих веществ растительного происхождения является интереснейшей областью исследований и имеет большое значение в изучении комплексов биологически активных растительных веществ, при решении вопросов систематики растений, в генетических исследованиях растительных организмов, при изучении сигнальных веществ растений и исследовании взаимоотношения организмов в различных сообществах, в исследованиях археологических и палеонтологических материалов, при изучении некоторых атмосферных процессов, в том числе и формирования атмосферных аэрозолей. Исследование летучих веществ растений имеет огромное практическое значение, поскольку эти вещества в виде так называемых *эфирных масел* широко используются в медицине как средства ароматерапии, как ароматические вещества и добавки к напиткам и пищевым продуктам, как душистые вещества в парфюмерии и косметике, как компоненты душистых веществ в средствах бытовой химии.

Из летучих субстанций, содержащихся в растениях или извлекаемых из растительных материалов тем или иным способом, наибольшую известность получили эфирные масла — смеси пахучих компонентов, получаемых, как правило, перегонкой сырья с водяным паром.

Изданная в 1962 году книга «Методы исследования эфирных масел» [1] являет собой канонический труд и на протяжении многих лет служит учебно-методическим пособием для нескольких поколений начинающих химиков и настольной книгой для научных работников, занимающихся исследованиями эфирных масел и химией терпенов. Упомянутая книга до настоящего времени не потеряла своей актуальности и по-прежнему остаётся богатым источником полезных сведений и разнообразных экспериментальных данных, однако за более чем 40 лет, прошедших со времени её выхода в свет, физико-химические методы исследования летучих веществ растительного происхождения шагнули далеко вперед. Это относится как к методам извлечения и концентрирования, так и к методам анализа, и в первую очередь к инструментальным хроматографическим методам анализа, среди которых главенствующая роль в анализе эфирных масел и летучих растительных

веществ вообще принадлежит в настоящее время газовой хромато-масс-спектрометрии.

За рубежом регулярно издаются книги и пособия, в которых описываются те или иные методические аспекты изучения летучих веществ растений, последние достижения в области разработки новых и совершенствования существующих аналитических методов, новейшие достижения в исследовании различных групп летучих веществ растительного происхождения. Из огромного числа работ на иностранных языках следует порекомендовать, прежде всего, книги по исследованию эфирных масел методом хромато-масс-спектрометрии с библиотеками масс-спектров, полученных на спектрометрах с ионной ловушкой [2] и на квадрупольном масс-спектрометре [3, 4, 5], по изучению состава эфирных масел с применением газовой хроматографии и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [6], а также Атлас сесквитерпенов [7].

Подобной литературы на русском языке нет, хотя некоторые сведения справочного характера содержатся в книге по душистым веществам для парфюмерии и косметики [8] и в книге по коммерчески доступным эфирным маслам [9].

В настоящей книге, подготовленной для русскоязычных читателей и предназначенной для восполнения пробела в отечественной литературе, обсуждаются различные аспекты изучения состава не только эфирных масел, но и летучих веществ растительного происхождения вообще. В *Главе 1* даны общие сведения о летучих веществах растений: об их распространённости и роли в живой природе, о летучих веществах в ископаемых остатках, о методах их выделения и концентрирования, о лабораторных и промышленных способах получения эфирных масел, а также о новейших приёмах извлечения летучих веществ, в том числе и методом твёрдофазной экстракции и с применением микроволнового изучения. *Глава 2* посвящена вопросам газо-хроматографического анализа растительных веществ: проведению качественного и количественного анализа смесей с использованием разнообразных приёмов и методов, об особенностях определения индексов удерживания и их использования в целях идентификации. Вопросы энантиоселективной газовой хроматографии рассмотрены отдельно в *Главе 3*, даются сведения о типах хиральных фаз, используемых в хироспецифическом анализе, подробно изложены вопросы использования циклодекстринов и их синтетических производных в хиральной газовой хроматографии, особенности энантиоселективного анализа летучих растительных веществ. В *Главе 4* обсуждается применение хромато-масс-спектрометрии для анализа летучих веществ растений: даны общие сведения о газовой хромато-масс-спектрометрии, об используемом программном обеспечении, об основных приёмах расшифровки хромато-масс-спектрограмм и об особенно-

стям хромато-масс-спектрометрического исследования летучих растительных веществ различных групп, о типичных проблемах, возникающих в ходе анализа. *Глава 5* представляет собой атлас хромато-масс-спектрометрических данных летучих растительных веществ, типичных продуктов их превращений в ходе выполнения пробоподготовки и проведения анализа. Для всех соединений приведены полные масс-спектры электронного удара и значения линейных индексов удерживания для колонки с неполярной стационарной фазой. В *Приложениях* приведены методы количественного определения эфирных масел в лекарственном сырье по требованиям *Фармакопеи*, методы определения качества газо-хроматографических колонок с неполярными и полярными фазами для контроля воспроизводимости результатов анализа, лабораторные прописи получения важнейших производных, используемых в газо-хроматографическом и хромато-масс-спектрометрическом анализе летучих растительных веществ, параметры удерживания и масс-спектры растительных тритерпеноидов, параметры разделения энантиомеров летучих природных веществ, а также из производных и аналогов (моно-, сескви- и дитерпеноидов, алифатических и ароматических соединений).

При подготовке данной книги использованы результаты многолетних исследований автора по составу эфирных масел и экстрактов растений Сибири и сопредельных территорий, выполненных в Лаборатории терпеновых соединений Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (*НПОХ СО РАН*).

Все хромато-масс-спектрограммы, рисунки которых приведены в настоящей Книге, получены на хромато-масс-спектрометрических системах Agilent 5973 (*НПОХ СО РАН*) и Agilent 5973N EI/PCI (*Факультет естественных наук, Новосибирский государственный университет*).

\* \* \*

Автор благодарит коллег — студентов, аспирантов, инженеров и научных сотрудников: Романенко Елену Петровну, Татарова Евгения Сергеевича и Чибиряева Андрея Михайловича (*НПОХ СО РАН*). Полянскую Екатерину Владимировну и Дубровину Юлию Юрьевну (*Новосибирский государственный педагогический университет*), Брындина Вадима Евгеньевича и Домрачева Дмитрия Васильевича (*Новосибирский государственный университет*), Жигжитжапову Светлану Васильевну (*Бурятский государственный университет, г. Улан-Уде*), Кулешову Юлию Валентиновну (*Алтайский государственный университет, г. Барнаул*), Гурьева Артёма Михайловича и Юсубова Мехмана



Сулеймана оглы (*Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск*), Демянчук Тамару Анатольевну (*Ярославская государственная медицинская академия*), Макарову Дарью Леонидовну (*Новосибирский государственный медицинский университет*), Чуйко Веру Андреевну и Выглазова Олега Геннадьевича (*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси – ООО „Тереза-Интер“, г. Минск*) за помощь в подготовке образцов для анализа, фракций эфирных масел и стандартных смесей.

Автор благодарит сотрудников *НИОХ СО РАН* Покровского Леонида Михайловича, Сальникову Ольгу Иосифовну и Карпову Елену Викторовну за регистрацию хромато-масс-спектрограмм.

Автор выражает особую благодарность Ткачёвой Наталье Ивановне (*НИОХ СО РАН*) за помощь в подборе литературы, Королук Елене Анатольевне (*Центральный сибирский ботанический сад СО РАН*) за полезную дискуссию при написании *Главы 1*, Строкову Игорю Ивановичу (*НИОХ СО РАН*) за любезно предоставленную программу преобразования библиотеки масс-спектров формата JCAMP в стандартную графическую форму представления, Торопову Олегу Владимировичу (*National Institute of Standards and Technology, USA*) за полезные замечания по оформлению данных и использованию хромато-масс-спектрометрического программного обеспечения и Сальникову Георгию Ефимовичу (*НИОХ СО РАН*) за ценные замечания по использованию издательской системы *TEX*.

# Глава 1

## Летучие вещества растительного происхождения

Растения в процессе жизнедеятельности продуцируют и накапливают большое количество самых разнообразных веществ, многие из которых являются летучими. Среди летучих веществ растений есть газообразные вещества: молекулярный кислород и углекислота — продукты фотосинтеза и дыхания растений, этилен — гормон растений, выполняющий роль антагониста растительных гормонов группы ауксинов. Выделение газообразных веществ исследуют методами газового анализа, которые в данной книге рассматриваться не будут. Речь далее пойдёт о летучих и условно летучих органических веществах<sup>1</sup> различных групп, которые либо выделяются растениями в окружающую среду, либо могут быть извлечены из тканей растения с помощью той или иной процедуры экстракции. Эти вещества относятся к так называемым вторичным метаболитам<sup>2</sup>, которые объединяются способами сбора, концентрирования и извлечения из растений и методами анализа.

---

<sup>1</sup> Обсуждение термина *летучие вещества*, вынесено в отдельный раздел 2.1.2.

<sup>2</sup> *Вторичными метаболитами* называют в живых организмах те химические вещества, которые непосредственно не вовлечены в процессы нормального роста, развития и размножения. Значение и роль вторичных метаболитов имеют экологическую природу и связаны с защитой организмов от хищников, паразитов и болезней, с межвидовой конкуренцией, с облегчением процессов воспроизводства (красящие вещества, привлекающие запахи и т.д.). Физиологическая роль множества вторичных метаболитов в клетках-продуцентах до сих пор не ясна, что, однако, не мешает получать и использовать эти природные вещества в практической деятельности. Вместе с тем, представители некоторых групп соединений, традиционно относимых ко вторичным метаболитам, можно причислить к первичным метаболитам, основываясь на той роли, которую играют эти вещества в жизни растений. К таким веществам относятся фитол, входящий в состав хлорофилла, гормоны растений — абсцизовая кислота и гиббереллины, а также некоторые вещества, обеспечивающие защиту растений.

## 1.1 Что такое «растительного происхождения»?

Прежде чем характеризовать отдельные группы веществ, следует дать самое общее представление о типах летучих веществ, методы извлечения и анализа которых будут рассмотрены ниже.

**Обычные метаболиты.** Одни вещества продуцируются растениями и выделяются в окружающую среду с той или иной целью. Другие вещества синтезируются растениями, накапливаются в тканях или в специализированных органах растений с не до конца понятной пока целью, но которые могут быть выделены из растений. Обе группы веществ представляют собой *обычные метаболиты*, которые в норме образуются в процессе роста и развития растений.

**Стресс-метаболиты.** Метаболизм растительных клеток может изменяться в результате биотического или абиотического стресса (поражения патогенными вирусами, бактериями или грибами, механическое повреждение, в том числе и за счет поедания фитофагами, резкое изменение внешних условий). В стрессовом состоянии клетки начинают синтезировать специфические вещества, которые в норме либо отсутствуют совсем, либо находятся в незначительных концентрациях. Такие метаболиты называют *стресс-метаболитами*.

**Артефакты.** Кроме летучих метаболитов, синтезируемых растениями в обычном или стрессовом состоянии, есть вещества, которые в растительных организмах не встречаются, но обнаруживаются при анализе экстрактов. Поскольку многие летучие вещества растений являются весьма нестабильными и чувствительны к действию разного рода факторов (повышенных температур, солнечного света, кислорода воздуха, кислотных реагентов) и легко претерпевают разнообразные превращения, далеко не всегда очевидно, какие компоненты анализируемых смесей «растительных веществ» являются *нативными*, а какие представляют собой *артефакты* (англ. artifact) — то есть продукты вторичных превращений, протекающих в процессе извлечения. Типичные артефакты и процессы, приводящие к их образованию далее подробно рассмотрены в разделе 4.6 на стр. 194.

**Вторичные продукты.** Помимо артефактов, при анализе продуктов, полученных из растительного сырья, обнаруживаются вещества, которые отсутствуют в самих растениях, но которые нельзя приписать к артефактам, поскольку они получают*ся целенаправленно* при переработке растительного материала. К такого рода веществам относятся многие летучие компоненты, определяющие ароматы алкогольных напитков, например, вин и коньяков [10, 11]. Компоненты таких запахов лишь частично являются истинно растительными веществами,

поскольку аромат (букет) определяется как нативными компонентами, перешедшими в напитки из растительного материала, так и веществами, получающимися частью за счет микробиологических реакций при брожении, частью — в процессе многолетнего выдерживания виноматериалов. Такого рода вещества могут появляться как за счет ферментативных, так и неферментативных превращений. К вторичным продуктам растительного происхождения можно отнести и все летучие вещества, образующиеся при ферментации чая [12, 13, 14], летучие вещества, получающиеся при кулинарной обработке растительных материалов и обуславливающие специфический аромат готовых блюд, например, запах хлеба [15], характерный аромат, появляющийся в результате нагревания сахар-содержащих изделий [16, 17], запах жареных блюд [18], блюд из каргофеля и картофельных чипсов [19, 20], аромат какао и шоколада [21], а также свежих и жареных зёрен кофе [22, 23, 24, 25, 26]<sup>3</sup> Здесь же следует упомянуть и компоненты запаха табака и пахучие вещества табачного дыма, образующиеся в результате пиролитических процессов [33].

Строго говоря, вещества, образующиеся при микробиологических трансформациях растительных компонентов, равно как и летучие и пахучие вещества грибов сырых и подвергнутых кулинарной обработке — нельзя называть продуктами *растительного* происхождения, поскольку грибы не являются растениями, а принадлежат к другому царству живых организмов. Однако летучие и пахучие вещества грибов [34, 35] с точки зрения структуры молекул и физико-химических свойств близки к летучим органическим веществам растений, поэтому все эти группы веществ, как правило, рассматриваются совместно.

**Археологические материалы.** Человечество издавна использовало разнообразные растения и получаемые из них продукты. Остатки таких растений, а в ещё большей степени — остатки продуктов переработки растений в виде лаков, красок, составов различного назначения содержат определённые органические вещества или характеристические смеси органических веществ, называемых *археологическими биомаркерами*.

**Палеонтологические материалы.** Ископаемые остатки живых организмов древнейших времен иногда содержат летучие органические вещества (в основном терпеновой природы), которые несут в себе важнейшую информацию о далёком прошлом нашей планеты. По со-

---

<sup>3</sup>Заметим, что набор компонентов, определяющих аромат готовых блюд, весьма схож для блюд из растительных компонентов и для мясных блюд и блюд из морепродуктов (см., например, состав ароматических веществ жарных креветок [27, 28], ароматических веществ сыров [29, 30] и побочных продуктов их производства [31], мясных продуктов и блюд из них [32]).

временным представлениям нефть и ископаемые угли имеют биогенное происхождение. В составе этих полезных ископаемых есть летучие органические вещества, структурно родственные известным и широко распространённым растительным метаболитам и сформировавшиеся в результате длительных (миллионы лет) процессов в осадочной оболочке Земли.

## 1.2 Значение летучих веществ растений

Почему же надо изучать летучие вещества растительного происхождения?

**Запахи.** Мир вокруг нас наполнен ароматами и запахами за счет огромного разнообразия летучих метаболитов, продуцируемых и выделяемых в атмосферу растительными организмами. Изучение механизмов эволюции биосинтеза летучих вторичных метаболитов представляет собой захватывающую область исследований, которая будет актуальной еще долгое время [36]. Летучие вещества растений были известны очень давно в связи с тем, что именно эти субстанции во многом определяют специфические запахи пряно-ароматических растений, овощей и фруктов, однако до сих пор являются предметом интенсивных исследований [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]. Исторически первыми концен-тра-тами душистых веществ были эфирные масла. Эфирные масла — источник большинства запахов цветов, плодов и древесины многих растений, а получение эфирных масел в настоящее время развитая индустрия, связанная с выращиванием душистых растений и их переработкой. Компоненты эфирных масел — летучие терпеноиды, алифатические и ароматические соединения — а также их производные и синтетические аналоги широко используются в качестве ароматизирующих и душистых веществ при производстве пищевых продуктов и напитков, лекарственных и косметических средств [8, 9, 50].

Пахучие вещества из растений издавна использовались в лечебных целях, и в настоящее время *ароматерапия*, оперирующая как эфирными маслами [51], так и ароматическими водами (гидрозолями)<sup>4</sup> [52], является одним из важнейших разделов фитотерапии, а биологическая активность эфирных масел и их компонентов постоянно находится в фокусе внимания исследователей [53].

Если говорить о *запахах*, то следует признать, что для многих животных запахи в целом имеют гораздо большее значение, чем для чело-

---

<sup>4</sup> ароматические воды — это ни что иное как флорентийские (флорентинные) воды, образующиеся при получении эфирных масел перегонкой с паром растительных материалов (см. прим. на стр. 28)

века. И если для человека запахи — это прежде всего сфера эмоций, то для многих животных запахи — это специфический язык, от правильного восприятия которого зависят многие каскады важнейших физиологических реакций, а значит в буквальном смысле зависит жизнь особи, целой популяции и даже биологического вида. Язык общения многих животных — это специфический язык, основанный на восприятии вкуса и запаха [54, 55]. Исключительно важную роль летучие сигнальные вещества играют в жизни членистоногих, являясь переносчиками жизненно важных сигналов [56].

**Сигнальные вещества** (*англ.*: semiochemicals) — общее название индивидуальных химических веществ или смесей веществ, которые являются сигналами при взаимодействии организмов между собой.

**Алломоны** (*англ.* allomones) — вырабатываемые организмом вещества, которые влияют на поведение особей другого вида так, что это выгодно только тому, кто их выделяет. Если это приносит пользу обоим видам, то такие секреты называют синомонами (*англ.* synomone), если пользу извлекает только реципиент, то такие вещества называют кайромонами (*англ.* kairomone).

К алломонам относят вещества, регулирующие взаимодействие организмов при симбиозе, цветочные запахи и нектар, привлекающие насекомых и других опылителей, защитные выделения растений и животных (репелленты), антибиотики микроорганизмов, ядовитые вещества, используемые для обездвиживания или умерщвления добычи и другие. Роль алломонов могут играть также гормоны и феромоны. Алломоны являются обычными средствами защиты, с помощью которых организмы, главным образом — растения, защищаются от фитофагов, патогенных грибов, бактерий, и вирусов. Среди защитных веществ растений выделяют антибиотики (*англ.* antibiotics) — вещества, нарушающие рост и развитие патогена; антиксенотики (*англ.* antixenotics) — нарушающие нормальное поведение в плане поиска хозяина (прокормителя); репелленты (*англ.* repellents) — отпугивающие вещества; антифиданты (*англ.* antifeedants) или детерпенты (*англ.* deterrents) — вещества, которые, попадая в организм фитофага, вызывают нарушения пищеварения и препятствуют, таким образом, дальнейшему нормальному питанию; супрессанты (*англ.* suppressants) — подавляют какую-либо функцию или какой-либо вид активности; возбудители двигательной активности (*англ.* locomotory excitants).

Некоторые растительные метаболиты способны защищать от членистоногих не только растения, но и теплокровных [57]. Исследование определенных групп защитных веществ растений, таких, например, как природных инсектицидов — пиретринов, явилось основой для разработки химических средств защиты человека и животных [58].



Кайромоны широко представлены пищевыми аттрактантами, примерами которых могут служить монотерпеновые соединения, которые выделяются хвойными деревьями, пораженными вредителями, и которые привлекают этих вредителей. Другим примером являются пахучие вещества цветов, привлекающие опылителей.

Феромоны (*англ.* pheromones) — вещества, вырабатываемые организмом и выделяемые в окружающую среду и вызывающие специфическую реакцию организмов того же самого биологического вида (например, половые феромоны и феромоны скопления — это средства внутривидовой коммуникации членистоногих).

Исследование сигнальных веществ — основа для создания и совершенствования интегрированных систем защиты растений [59].

Многие из перечисленных выше типов сигнальных веществ не являются растительными метаболитами, а вырабатываются животными. Однако большинство такого рода веществ имеют ту же химическую природу, что и многие летучие органические метаболиты [60, 61]<sup>5</sup>, а некоторые вещества и вовсе синтезируются самими растениями [62].

Специфическими сигналами обмениваются между собой и растительные организмы, что проявляется в растительной аллелопатии (*англ.* allelopathy) биохимическом взаимодействии растений разных видов между собой, интенсивно исследуемом в рамках химической экологии [63]. Для понимания аллелопатических эффектов (*англ.* allelopathic effects) и их механизмов необходимо выявление химических веществ — переносчиков сигналов между растительными организмами (*англ.* allelochemicals) [64]. Эти вещества-сигналы находятся, как правило, в исчезающе малом количестве в очень сложных смесях метаболитов различного происхождения. Идентификация сигнальных веществ имеет большое значение для развития сельского хозяйства и лежит в основе разработки средств контроля распространения сорных растений [65].

Среди различных групп метаболитов ключевая роль в качестве средства коммуникации между организмами принадлежит терпеноидам, многие из которых являются переносчиками сигналов в системах растение–растение, растение–патоген, растение–фитофаг, насекомое–насекомое, растение–насекомое [66].

Летучие вещества, принадлежащие к группе длинноцепных алифатических соединений, являются компонентами эпикутикулярных восков, покрывающих поверхность листьев растительных организмов и защищающих от неблагоприятных внешних воздействий, патогенных микроорганизмов и насекомых-фитофагов [67]. Изучение состава таких восков важно с точки зрения ранней диагностики неблагоприятного ан-

<sup>5</sup>См. также: Ashraf M. El-Sayed. The Pherobase: Database of Insect Pheromones and Semiochemicals — 2007. <http://www.pherobase.com>

тропогенного воздействия на лесные массивы, и в первую очередь — на деревья хвойных пород [68].

**Стресс-метаболиты.** В ответ на неблагоприятное внешнее воздействие (повреждение и поражение патогенами) растения синтезируют так называемые стресс-метаболиты, которые не вырабатываются в процессе нормального роста и развития. Стресс-метаболиты могут быть разделены на две группы по характеру оказываемого действия. Вещества первой группы выделяются в месте ранения (поражения) и препятствуют развитию инфекции или способствуют заживлению пораженных участков. Действие этих веществ направлено, таким образом, на сам организм-продуцент. Вторая группа веществ предназначена для воздействия на враждебные для организма патогенные микроорганизмы и на фитофагов. Такие вещества называют — *фитоалексинами* (англ. phytoalexins) [69, 70, 71]. Одни фитоалексины препятствуют развитию патогенных бактерий, грибов и вирусов, другие — попадая в организм насекомого-фитофага, либо оказывают токсическое действие, либо нарушают пищеварение.

Сигналами для начала выработки фитоалексинов являются гормоны растений — жасминовая кислота и ее метиловый эфир (метилжасмонат), которые начинают вырабатываться в поврежденных тканях растений под воздействием биотического или абиотического стресса. Жасмонаты распределяются по всему растению и является главным компонентом соматической приобретенной резистентности, которая напоминает систему врожденного иммунитета животных. Кроме того, летучий метилжасмонат выделяется в окружающую среду и передает сигнал соседним растениям, являясь, таким образом, средством коммуникации растительных организмов. Появление в растении жасминовой кислоты и ее метилового эфира связано с активацией липогенезного пути окисления линоленовой кислоты, что приводит к появлению и других летучих метаболитов (таких как *цис*-3-гексенол, *транс*-2-гексеналь), которые обладают заметной бактерицидной активностью [72].

**Хемотаксономия.** Вторичные метаболиты характеризуют ещё и как вещества специализированного обмена растений, подразумевая под этим, что различные растительные организмы синтезируют разные вторичные метаболиты для разных целей. Некоторые группы вторичных метаболитов, такие как растительные сесквитерпеноиды, являются важнейшими предшественниками в биосинтезе разнообразных биологически активных веществ, их наборы являются характеристичным и уникальными для многих видов растений и поэтому используется в качестве «отпечатков пальцев» при определении подлинности продуктов и в хемотаксономических исследованиях (см. например, работы [73, 74, 75]). Исследование состава эфирного масла — важнейший этап генети-



ческих исследований при изучении новых клонов и гибридов душистых растений [76, 77]. Анализ летучих веществ, определяющих характерный запах многих грибов [78], имеет значение и в хемотаксономии этой группы организмов [79, 80].

**Летучие органические вещества в атмосфере.** Особую роль играют *фитонциды* — биологически активные вещества растений, выделяемые в окружающую среду и убивающие или подавляющие рост и развитие бактерий, микроскопических грибов, простейших. Химическая природа фитонцидов различна, но среди них есть летучие фитонциды, которые способны оказывать своё действие на значительном расстоянии. Большое количество летучих фитонцидов выделяют эвкалипты и хвойные деревья [81, 82], в результате чего в окружающем воздухе уменьшается количество микроорганизмов, в том числе и патогенной для человека микрофлоры.

Выделяемые растениями летучие вещества попадают в окружающую среду и составляют более 50% так называемых неметановых летучих органических веществ<sup>6</sup>, найденных в земной атмосфере [83]. Одну из главных позиций среди биогенных неметановых органических соединений занимают терпеноиды [84]. Вероятно, наибольшее количество летучих терпеноидов выделяют в атмосферу эвкалипт и хвойные деревья [81, 82]. Кроме того, терпеноиды хвойных деревьев попадают в атмосферу не только из живых деревьев, но и в результате эмиссии из почв, на которых они растут [85]. Однако не только хвойные, но также и лесообразующие лиственные породы умеренного пояса, такие как берёза, ива и осина, вносят заметный вклад в общую эмиссию биогенных органических веществ в атмосферу [86], не говоря уже о тропических лесах с их интенсивной вегетацией. Значительные количества терпеноидов также выделяются в атмосферу в результате лесных пожаров, случающихся регулярно по всему земному шару [87].

Биогенные органические вещества и продукты их превращений в тропосфере существенным образом влияют на атмосферные процессы [88], в том числе и на формирование атмосферных аэрозолей. В то время как микрочастицы углерода нагревают атмосферу за счет поглощения солнечного излучения, большинство органических аэрозолей приводят к охлаждению земной атмосферы [89]. В атмосфере терпеновые соединения подвергаются окислительным превращениям под действием молекулярного кислорода, озона, окиси азота и двуокиси азота, причем продукты окисления обладают порой гораздо более сильным раздражающим действием и при значительном их содержании в воздухе

<sup>6</sup> Летучие органические вещества, обнаруживаемые в атмосфере, разделяют на две группы: метан и *неметановые летучие органические вещества* (англ.: non-methane volatile organic compounds)

могут быть причиной заболеваний [90, 91, 92]. Попадающие в атмосферу терпеновые соединения подвергаются окислительным превращениям и в виде окисленных производных выпадают вместе с осадками (дождем и снегом) на землю [93].

**Летучие органические вещества земной коры.** Растительные метаболиты играют важную роль в формировании почв [94, 95]. Некоторые вторичные метаболиты растительного происхождения — как таковые или в изменённом виде — способны сохраняться в почве на протяжении очень длительного времени и играть роль так называемых *биомаркеров*. Анализ состава биомаркеров позволяет определить происхождение и возраст материала, а также охарактеризовать условия, в которых происходило формирование этого материала [96]. Важнейшую группу биомаркеров составляют терпеновые соединения [97], поскольку среди всех групп органических биомолекул именно терпеноиды демонстрируют наибольшую устойчивость к разрушению (гниению) и могут сохраняться в материалах миллионы лет [98]. К биомаркерам терпеновой природы могут быть причислены и продукты превращений природных лабильных каротиноидов, обнаруживаемые в осадочных отложениях [99].

Большую роль играют биомаркеры в палеонтологических исследованиях: сохранившиеся в ископаемых растительных остатках полярные и неполярные дитерпеновые соединения, являющиеся важными биомаркерами, позволяют решать вопросы палеоэкологической систематики и филогении хвойных по остаткам растительного материала в осадочных породах [100] и по составу янтаря [101].

Чрезвычайно важную роль играют нефтяные биомаркеры, которых в составе нефтей определено более 600, и главное место среди них занимают стерановые и терпановые углеводороды — соединения изопреноидного ряда, являющиеся производными растительных ди- и три-терпеноидов [102, 103, 104, 105]. Среди веществ, экстрагируемых из образцов каменного угля, терпеноиды также играют важнейшую роль [106, 107]. Поскольку летучие соединения нефти и нефтяные биомаркеры в том числе, а также продукты из углей широко используются для решения различных геохимических проблем, в том числе связанных с разведкой месторождений, химическое изучение нефтей и углей, а также продуктов их переработки является предметом отдельной отрасли знаний — органической геохимии, поэтому вопросы исследования состава летучих веществ из этих ископаемых здесь рассматриваться не будут.

**Археологические материалы.** Археологические биомаркеры — характеристические вещества или смеси веществ, которые обнаруживаются в археологических материалах (остатках) и которые присутствуют в современных материалах, подобных тем, что использовались в древ-

ности [108]. Структура молекул биомаркеров и состав смесей биомаркеров могут служить прямым доказательством происхождения содержащих их материалов, и, таким образом, служить основанием для реконструкции характера человеческой деятельности в далёком прошлом. Среди биомаркеров этого типа особую роль играют ди- и тритерпеноиды [109, 110], которые ведут своё происхождение от растений и позволяют определить, какие растения использовал человек в древнейшие времена для тех или иных целей [111, 112, 113, 114]. Важную информацию о секретах старых мастеров даёт анализ терпеноидов, входящих в состав масляных красок и лаков, которыми покрывали живописные полотна в прошлом [115, 116].

## Научные журналы

Существует ряд научных журналов, в которых сконцентрирована большая часть информации по изучению летучих веществ растительного происхождения. К таким журналам относятся прежде всего: *Journal of Essential Oil Research* — специализированный журнал, целиком посвященный исследованию эфирных масел; *Flavour and Fragrance Journal*, *Journal of Food Composition and Analysis*, *European Food Research and Technology*, *Food Reviews International*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* — журналы, в которых публикуются результаты исследования душистых и вкусовых веществ; *Phytochemical Analysis*, *Journal of Separation Science*, *Journal of Chromatography A*, *Journal of High Resolution Chromatography*, *Journal of Microcolumn Separation* — издания, посвященные вопросам аналитической химии, в том числе и летучих растительных веществ; *Phytochemistry*, *Journal of Natural Products*, *Natural Product Reports* — журналы, которые публикуют информацию о выделении, установлении строения и изучении свойств природных веществ, в том числе и летучих метаболитов растительного происхождения; различные аспекты проблем, связанных с хиральностью природных веществ, рассматриваются в журнале *Chirality*.

На русском языке большая часть работ, связанных с изучением летучих растительных веществ публикуется в журналах *Растительные ресурсы*, *Химия природных соединений*, *Химия растительного сырья*.

## 1.3 Эфирные масла

Эфирные масла — сложные смеси органических веществ, главным образом терпеновой природы, получаемые из растений и обуславливающие их приятный запах. Многие эфирные масла и их компоненты обладают бактерицидным, антисептическим, противовоспалительным, проти-

воопухолевым действием [117, 118, 119], положительно воздействуют на нервную систему, благотворно влияют на сферу эмоций и психическое здоровье, благодаря чему они широко применяются в ароматерапии. Зачастую минорные компоненты эфирных масел, содержание которых выражается в десятых и сотых долях процента, играют важную роль в формировании специфических свойств масел.

Эфирные масла наиболее часто выделяются из растений, принадлежащих ботаническим семействам Сосновых (*Pinaceae*), Кипарисовых (*Cupressaceae*), Зонтичных (*Umbelliferae*)<sup>7</sup> Миртовых (*Myrtaceae*), Лавровых (*Lauraceae*), Рутовых (*Rutaceae*), Губоцветных (*Labiatae*), Сложноцветных (*Compositae*)<sup>8</sup>, Имбирных (*Zingiberaceae*), Гераниевых (*Geraniaceae*), Розоцветных (*Rosaceae*), Мускатниковых (*Myristicaceae*), Санталовых (*Santalaceae*), Перцевых (*Piperaceae*), Маслиновых (*Oleaceae*), Аноновых (*Annonaceae*), а также из некоторых представителей семейства Злаков (*Gramineae*).

Эфирные масла не выполняют, насколько известно, каких-либо существенных функций в метаболизме растений, хотя они могут быть полезными для привлечения насекомых-опылителей и для отпугивания вредителей. Многие эфирные масла являются легко летучими веществами и испаряются, особенно в теплые дни, распространяя запахи, характерные для различных цветов и хвойных лесов. Большинство эфирных масел обладают жгучим вкусом, практически нерастворимы в воде, однако после взбалтывания вода приобретает запах эфирного масла. Эфирные масла, как правило, хорошо растворяются в органических растворителях (в углеводородах, эфирах, в этиловом спирте, ацетоне, хлорсодержащих растворителях, а также в растительных и животных жирах и натуральных продуктах, таких как мёд и сливки) и сами способны растворять различные смолы, воска, парафины, жиры и резину, а также размягчать многие полимерные материалы. Многие эфирные масла быстро изменяются под действием света, а компоненты эфирных масел легко вступают в реакции окисления, изомеризации, полимеризации.

По-видимому, первым наиболее подробным научным изданием на русском языке, посвящённым эфирным маслам, следует считать двухтомник А. И. Базарова<sup>9</sup> и Н. А. Монтеверде<sup>10</sup>, в котором приведены

<sup>7</sup> другое название семейства: Сельдерейные (*Apiaceae*)

<sup>8</sup> другое название семейства: Астровые (*Asteraceae*)

<sup>9</sup> Александр Иванович Базаров — русский химик, р. в 1845, с 1871 г. доцент химии Киевского университета, с 1881 г. директор Императорского Никитского сада и Никитского училища садоводства и виноделия.

<sup>10</sup> Николай Августинovich Монтеверде — русский ботаник, р. 1856, главный ботаник Императорского Петроградского ботанического сада.

методы получения эфирных масел [120] и описание душистых растений и эфирных масел [121], а также дан указатель литературы, в котором можно найти ссылки на русскоязычные работы, связанные с эфирно-масличными растениями, в период 1870–1894 гг. Изданный в 1894 году первый том начинается словами: «Разведение душистых растений и добывание изъ нихъ эфирныхъ маселъ являются въ нѣкоторыхъ странахъ очень значительными отраслями сельскаго хозяйства и промышленности, доставляющими населенію немаловажный доходъ». И далее: «У насъ, в Россіи, эта отрасль хозяйства, къ сожалѣнію, почти вовсе не существуетъ». Таким образом, промышленные методы получения эфирных масел были развиты за пределами России, и поэтому вся терминология, связанная с производством и исследованием эфирных масел, оказалась у нас заимствованной из разных европейских языков. Именно поэтому в ходе дальнейшего изложения мы будем приводить иноязычные варианты названий тех или иных процессов или продуктов с тем, чтобы облегчить Читателю самостоятельный поиск в иностранной литературе.

### 1.3.1 Этимология

Пахучие вещества растений известны ещё с античных времен, однако название *эфирные масла* появилось много позже, в средние века, во времена алхимиков, когда из растений в результате перегонки с паром были получены сильно пахнущие маслообразные вещества. Эти вещества при нанесении на бумагу оставляли жирное пятно, которое, в отличие привычных растительных масел, в течение нескольких часов улетучивалось, практически не оставляя следа. Новые масла получили латинское название *olea aetherea* (*эфирных масел*) от греческого слова *aither*, обозначающего (а) верхний, наиболее лёгкий и прозрачный слой воздуха, которого достигала вершина Олимпа, (б) тончайшую всепроникающую материю. Однако со временем содержание понятия *эфирные масла* заметно изменилось в виду того, что пахучие вещества растений стали выделять и другими способами, а не только перегонкой с паром, и в наши дни под эфирными маслами понимают более широкий спектр пахучих масел. Вот как, к примеру, определяет эфирные масла Государственная Фармакопея [122]<sup>11</sup>: «Эфирные масла представляют собой смеси душистых веществ, относящихся к различным классам органических соединений, преимущественно к терпеноидам, реже ароматическим или али-

<sup>11</sup> Здесь дана ссылка на Государственную фармакопею СССР XI издания, однако в приказе Министерства здравоохранения РФ № 182 от 24.04.2003 «О государственной фармакопее», сказано: «Считать государственную фармакопею СССР (X и XI издания) государственной фармакопеей Российской Федерации».

фатическим соединениям». Таким образом, в современном понимании *эфирные масла* совсем не обязательно *летучие масла*. Несмотря на очевидную неточность, такое название употребляются не только в русском, но и в немецком языке (нем. ätherische Öle). Заметим, что во многих европейских языках название субстанций, называемых у нас *эфирными маслами*, ведет своё начало от иного латинского слова *essentia* = сущность: *англ.* essential oils, *франц.* essence, *итал.* essenza, *исп.* esencia, *швед.* essens. Прослеживается очевидное родство с укоренившимся в русском языке словом *эссенция*, которым обозначают концентрированный раствор, концентрат чего-либо. И в самом деле: эфирное масло — это концентрат пахучего начала растений или его частей. В литературе на английском языке для эфирных масел встречаются также названия *volatile oils*, которое подчёркивает, что речь идёт о летучих веществах, и *ethereal oils* (от *англ.* ether = эфир).

## 1.4 Производство эфирных масел

Древние и современные способы извлечения пахучих веществ из растений пересказываются во множестве книг и интернет-изданий, привести даже список которых нет решительно никакой возможности из-за их многочисленности. К тому же многие из таких книг и изданий грешат отсутствием указаний на литературу, откуда была заимствована та или иная информация, а потому становится невозможным оценить достоверность приводимых сведений и обратиться к первоисточнику для самостоятельного анализа оригинальных данных.

Эфирные масла могут быть получены из разных частей растений, в том числе из коры, древесины и листьев. Известно несколько способов получения пахучих веществ из растений. Краткий исторический экскурс и рисунки аппаратов со средневековых гравюр приведены в томе 1 фундаментального труда по эфирным маслам, изданного на немецком языке [123]. Известны методы получения эфирных масел (такие как «скобление» — обработка поверхности плодов цитрусовых специальным скребком, «выдавливание» — выдавливание масла руками из корки цитрусовых на специальную губку [120]), которые уже давно не используются.

В настоящее время в промышленном масштабе применяется несколько способов получения эфирных масел [9, 123]:

1. Перегонка с водяным паром при атмосферном, повышенном или пониженном давлении в аппаратах периодического или непрерывного действия.

2. *Анфлераж* (от *франц.* *anfleurer* = передавать цветочный аромат, *англ.* *enfleurage*, *нем.* *Enfleurage*) — сорбция летучих компонентов слоем твердого жира.
3. *Мацерация* (*лат.* *maseratio* от *лат.* *masero* = размягчаю, размачиваю, *англ.* *maceration*, *нем.* *Mazeration*, *франц.* *macération*) — экстракция пахучих веществ растительными маслами или расплавленными жирами при обычной или повышенной (50–70 °С) температуре.
4. Экстракция органическими растворителями с последующей отгонкой экстрагента и получением *конкрета*, обработкой *конкрета* этанолом для отделения осадка воскоподобных веществ, упариванием спиртового раствора и получением *абсолютного масла*.
5. Суперкритическая экстракция (экстракция сжиженными газами — углекислота, пропан, бутан, находящимися в сверхкритическом состоянии).
6. Холодное прессование (выжимание) с последующим центрифугированием.

подавляющее большинство эфирных масел получают в настоящее время перегонкой с паром — гидродистилляцией или пародистилляцией. Вместе с тем, эфирные масла из цветков некоторых душистых растений (акация, фиалок, жасмина, нарциссов, мимозы, гиацинта, гардении и др.) вообще невозможно получить перегонкой с паром. В этом случае применяют различные экстракционные методы.

Среди эфирных масел выделяют так называемые *натуральные цветочные масла* (*англ.* *natural flower oils*), которые получают анфлеражем, мацерацией или экстракцией, в результате чего получаемые душистые продукты очень хорошо передают запах цветков, из которых они получают.

Эфирные масла состоят главным образом из моно- и сесквитерпеновых углеводов и кислородсодержащих соединений. Как правило, основной вклад в формирование запаха эфирных масел вносят разнообразные летучие кислородсодержащие соединения (спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны, лактоны, фенолы и их эфиры и т.п.), поэтому разработаны процессы обогащения масел этими пахучими компонентами за счет удаления части углеводов. Уменьшение концентрации углеводов в эфирных маслах основано на двух главных принципах: (1) удаление углеводов (парафинов, моно- и сесквитерпенов) фракционной перегонкой в вакууме, (2) экстракция более растворимых кислородсодержащих соединений разбавленным водным

спиртом. Получаемые при этом масла называют: *концентрированными маслами* (англ. concentrated oils) — если удалена только часть углеводов, *маслами без монотерпенов* (англ. terpeneless oils) и *маслами без моно- и сесквитерпенов* (англ. terpeneless and sesquiterpeneless oils) — если моно- или/и сесквитерпены удалены полностью или почти полностью.

### 1.4.1 Перегонка с водяным паром

Перегонка эфирномасличного сырья с водяным паром приводит к достаточно полному извлечению эфирных масел в относительно малоизменённом виде. Перегонка с паром является наиболее широко распространённым методом получения эфирных масел и может осуществляться как при атмосферном давлении, так и в условиях пониженного и повышенного давления.

#### Перегонка с водяным паром при атмосферном давлении

В промышленности эфирных масел сформировалась терминология, в соответствии с которой различают 3 типа перегонки с паром [124, стр. 112]:

1. *Гидродистилляция* (англ. water distillation, hydrodistillation): обрабатываемое сырьё заливают водой и кипятят с использованием наружного обогрева, собирая отгоняющееся эфирное масло; этот метод незаменим в случаях, когда необходимо, чтобы сырьё свободно плавало в толще воды в процессе перегонки (бывает, что при иных вариантах перегонки некоторые виды сырья слипаются в плотные комки, через которые пар не может свободно проходить).
2. *Гидропародистилляция* (англ. water and steam distillation): сырьё располагается на сетке *над* поверхностью кипящей воды; сырьё контактирует только с горячим паром, но не контактирует с водой.
3. *Пародистилляция* (англ. steam distillation): через сырьё пропускают подаваемый снизу пар, причём в отличие от предыдущего метода, под слоем сырья совсем нет воды. Вариантом пародистилляции является *гидродиффузия* (англ. hydro diffusion), при которой водяной пар подаётся сверху, что несколько сокращает время процесса и повышает выход масла при уменьшении расхода пара.

С точки зрения чисто теоретической между приведёнными выше вариантами *перегонки органического вещества с водяным паром* нет



совершенно никакой разницы. Тем не менее, на практике часто оказывается, что получающиеся результаты заметно различаются в зависимости от применяемого метода. Причиной тому являются дополнительно протекающие в сырье процессы, которые всегда сопровождают перегонку с паром: диффузия эфирного масла и воды через мембраны клеток, покровы, ткани и химические реакции — гидролиз, полимеризация, термодеструкция. По характеру протекающих процессов второй и третий из перечисленных выше способов различаются мало, поэтому мы будем дальше говорить только о двух вариантах, имея в виду *гидродистилляцию* и *пародистилляцию*. При гидродистилляции водяной пар образуется при нагревании аппарата, в который загружено перерабатываемое сырьё, залитое водой. При пародистилляции водяной пар генерируется отдельно от обрабатываемого материала и подаётся в аппарат с сырьём.

*Гидродистилляция* — наиболее широко распространённый метод получения небольших образцов эфирных масел в исследовательских целях. О технике лабораторной перегонки с паром будет рассказано ниже в разделе 1.6 на стр. 36.

При перегонке с водяным паром образуется большое количество дистилляционной воды (так называемой *флорентийской* или *флорентинской воды*<sup>12</sup>), содержащей более или менее значительное количество летучих веществ. При обработке паром некоторых растительных материалов в водной фазе остаётся значительная часть важных составляющих, а отделяющееся эфирное масло оказывается обеднено этими компонентами, которые необходимо извлекать либо повторной перегонкой флорентийских вод, либо обработкой их активированным углём, либо экстракцией органическим растворителем. Такая ситуация наблюдается при получении розового масла перегонкой с паром: масло получается обеднённым, поскольку важная составляющая розового масла —  $\beta$ -фенилэтиловый спирт — в значительном количестве переходит в водную фазу, откуда его требуется извлечь и смешать с обеднённым маслом, чтобы получить продукт с соотношением компонентов близким к природному.

### Перегонка с водяным паром при повышенном давлении

Обработка растительного сырья водяным паром при повышенном давлении приводит к увеличению плотности паров воды и, как следствие этого, паров летучих органических веществ, что интенсифицирует

<sup>12</sup> Термин *флорентийская вода* происходит от названия сосуда, который использовался для непрерывного отделения отслаивающегося эфирного масла от перегоняющейся воды и который получил название *флорентийская склянка*

выделение эфирного масла. Кроме того, повышение температуры ускоряет деструкцию растительных тканей и извлечение низкомолекулярных веществ. Разнообразные эффекты, возникающие при этом, детально рассмотрены в работе [125] на примере получения масла из лепестков дамасской розы (лат.: *Rosa damascena* Mill.) методом пародистилляции при давлении от 0.8 до 1.8 атм. Так, масло, полученное пародистилляцией при повышенном давлении, как правило, имеет более тёмный цвет, что обусловлено, по всей вероятности, наличием мельчайших пылевидных частичек, уносимых сильной струёй пара. Если скорость подачи пара уменьшать, то обрабатываемый материал слегка увлажняется за счёт частичной конденсации пара, и пыль лучше удерживается на влажном сырье. Цвет получающегося масла зависит также от материала, из которого изготовлены части конструкции, соприкасающиеся с маслом, что обусловлено различиями в характере и количестве окрашенных артефактов, образующихся при контакте с металлическими поверхностями. Повышение температуры приводит к тому, что состав получаемого масла заметно меняется из-за интенсификации химических превращений нативных компонентов и образования артефактов (об артефактах см. раздел 4.6 на стр. 194 и далее). *Гидродистилляция* при повышенном давлении далеко не всегда пригодна для получения масел, поскольку повышение температуры увеличивает скорость химической деструкции компонентов растительного сырья и лабильных целевых соединений, что может привести к усилению посторонних нежелательных запахов в получающемся продукте.

### Перегонка с водяным паром при пониженном давлении

Иногда при перегонке с водяным паром требуется избежать длительного нагревания обрабатываемого материала при повышенной температуре для того, чтобы уменьшить степень деструкции лабильных компонентов и замедлить скорость образования артефактов. В таких случаях используют перегонку с паром при пониженном давлении. Снижение температуры и создание щадящих условий для извлечения неустойчивых веществ имеет свою обратную сторону: понижение давления снижает плотность паров перегоняемого вещества и, тем самым, делает процесс менее производительным.

## 1.4.2 Анфлераж

Некоторые цветки, например, цветки жасмина, продолжают даже после сбора активно источать пахучие вещества ещё, по крайней мере, в течение 24 часов. Жиры обладают высокой способностью адсорби-

ровать летучие липофильные вещества<sup>13</sup>, поэтому пахучие вещества, выделяемые цветками, поглощают специально очищенным свиным или говяжьим салом, которое тонким слоем наносят на специальное стекло, а поверх слоя жира (сала) раскладывают цветки. Цветки меняют ежедневно в течение 8–10 недель. В результате такого процесса получается душистая помада, которая получает название от названия растений, использованных для её приготовления: *potade de jasmin*, *potade de violet*. Встречаются названия помад с номерами: название *Pomade №36* означает, что в процессе приготовления помады последовательно обрабатывалась порциями *свежих* цветов 36 раз. Душистая помада может использоваться как таковая, но чаще её экстрагируют спиртом, спиртовой раствор охлаждают до температуры  $-15^{\circ}\text{C}$  и фильтруют от осадка выпавших жиров. Получаемая таким способом душистая субстанция носит название *экстрэйт* (*extrait*). Название *Extrait №36* означает, что экстрэйт был получен спиртовой экстракцией помады №36. Приготовленные таким образом спиртовые растворы великолепно передают аромат живых цветов, хотя и содержат около 1% спирторастворимого жира, который не может быть удалён вымораживанием.

Концентрирование получаемых спиртовых растворов в вакууме даёт свободное от спирта концентрированное цветочное масло (*анфлеражное масло*, *англ.*: absolute of enfleurage), которое, однако, несколько отличается от исходного спиртового раствора, поскольку в результате концентрирования неизбежно теряется часть наиболее летучих компонентов.

Анфлераж очень трудоёмкий и длительный процесс, поэтому в настоящее время применяется мало.

### 1.4.3 Мацерация

Как уже упоминалось выше, некоторые цветы продолжают продуцировать и выделять пахучие вещества много часов после того, как они были сорваны. Но есть и такие цветы (например, цветки розы, мимозы, акации), физиологическая активность которых останавливается при срезании. Для таких цветов использование трудоёмкого анфлеража неоправдано. Вместо него используют мацерацию — экстракцию теплым маслом: цветки помещают в нагретый до  $80^{\circ}\text{C}$  жир и выдерживают определённое время, после этого цветы отжимают, а в полученное душистое масло помещают новую порцию цветков. Всю процедуру повторяют до тех пор, пока масло не окажется достаточно насыщенным ароматами цветов. Получаемую в результате душистую помаду называют по виду цветков, использованных для получения аромата: *Pomade d'Orange*,

<sup>13</sup> Подавляющее большинство летучих веществ, обуславливающих запах растений и цветов, являются гидрофобными, а значит — липофильными веществами.

*Pomade de Rose* и т.д.

Так же как при анфлераже, получающуюся помаду можно экстрагировать спиртом и получить спиртовый экстрайт (*Extrait d'Orange*, *Extrait de Rose*, и т.д.), концентрирование которого в вакууме даёт *абсолют* (англ.: absolute of pomade).

В настоящее время мацерацию применяют крайне редко, а соответствующие цветочные масла получают экстракцией органическими растворителями и углекислотой.

### 1.4.4 Экстракция органическими растворителями

Экстракция термолабильных эфирных масел легкокипящими органическими растворителями осуществляется просто: свежие цветки обрабатываются растворителем при комнатной температуре, экстракт концентрируют в вакууме, не поднимая температуру, и получают концентрированное цветочное масло. Получаемые экстракцией цветочные масла более точно передают аромат цветков по сравнению с эфирными маслами, получаемыми перегонкой с паром.

Идеального растворителя для осуществления экстракции нет. Можно использовать различные инертные, дешевые, легко летучие органические растворители, но лучшими считаются петролейный эфир и бензол.

Удаление растворителя из экстракта даёт *цветочный конкрет* (англ.: concrete flower oil), который представляет собой, как правило, твёрдую массу, состоящую из душистого начала цветов и значительного количества воска, красящих веществ и др. Экстракция *конкрета* спиртом с последующим вымораживанием спиртового раствора при температуре  $-20$ – $-25$  °С для осаждения восков, фильтрованием и концентрированием в вакууме позволяет получить *жидкий абсолют* (англ.: liquid absolute) — наиболее концентрированную форму натуральных цветочных масел.

Такой метод применяется для получения некоторых эфирных масел, которые разлагаются при нагревании с водой и поэтому не могут быть получены перегонкой, а также для получения масел, содержание которых в сырье очень мало, и перегонка которых привела бы к полному растворению масла во флорентийской воде.

Особую группу растворителей представляют собой сжиженные газы —  $\text{CO}_2$ , пропан, бутан, фреоны, — экстракция которыми при повышенном давлении может быть проведена при низких температурах для гарантированной сохранности всех лабильных растительных веществ и сохранении, таким образом, оригинального аромата растения. На практике использование сжиженных газов в качестве растворителей для экстракции растительного сырья ограничено из-за больших дополни-

тельных затрат, связанных с эксплуатацией оборудования, работающего под давлением. Упомянем лишь 1,1,1,2-тетрафторэтан ( $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ ), который под названием флоразол (*англ.* florazol) используется для получения экстрактов из лепестков розы при комнатной или чуть пониженной температуре и давлении 5-6 атм. Такая экстракция обеспечивает селективное извлечение пахучих веществ и минимальное содержание восков в экстракте.

Существенные преимущества появляются тогда, когда экстракцию проводят в сверхкритических условиях.

### 1.4.5 Сверхкритическая экстракция

Экстракция сверхкритическими флюидами — сжатыми газами, находящимися в сверхкритическом состоянии, — является относительно новым способом получения растительных экстрактов. Особое внимание уделяется экстракции углекислотой, как наиболее дешёвым и малоопасным в обращении экстрагентом. В сравнении с жидкостной экстракцией преимуществами сверхкритической флюидной экстракции являются относительно высокие скорости экстракции из-за низкой вязкости и высокой диффузионной способности флюида, низкие температуры экстракции (около 40 °C для  $\text{CO}_2$ ), легкое освобождение продуктов от экстрагента из-за его высокой летучести. Экстракция растительного сырья сверхкритической углекислотой интенсивно исследуется на протяжении последних десятилетий и в настоящее время осуществляется как в крупномасштабных производствах (освобождение зелёных зёрен кофе и чайного листа от кофеина, экстракция хмеля в пивоваренной промышленности, получение экстрактов из пряностей и специй, экстракция алкалоидов при производстве табака с пониженным содержанием никотина), так и при получении растительных экстрактов различного назначения для испытаний и практического использования.

Экстракция сверхкритической углекислотой имеет как достоинства, объединяющие преимущества перегонки с паром и низкотемпературной экстракции органическими растворителями, так и недостатки в сравнении с экстракцией традиционными способами получения эфирных масел. С одной стороны, как и перегонка с паром, экстракция сверхкритической  $\text{CO}_2$  даёт достаточно чистое масло, свободное от следов органических растворителей. Как и при экстракции органическими растворителями, в случае экстракцией сверхкритической углекислотой ни обрабатываемое сырьё, ни экстракт не подвергаются нагреву, в результате чего получающийся экстракт более точно передаёт ароматы исходного сырья. В дополнение к этому выходы эфирного масла при сверхкритической экстракции обычно выше. С другой стороны, оборудование

для сверхкритической экстракции более сложное и дорогое, что является причиной удорожания всего процесса извлечения эфирного масла и, как следствие этого, повышение цены конечного продукта.

### 1.4.6 Прессование

Прессованием получают масла из кожуры плодов цитрусовых (лимона, апельсина, мандарина, бергамота, лайма). Существует несколько вариантов получения цитрусовых масел прессованием, отличающихся друг от друга технологией отжима, но мы не будем на них останавливаться как на не имеющих прямого отношения к обсуждаемым здесь вопросам.

## 1.5 Об анатомии и морфологии растений

В настоящее время нет единого мнения о функциях эфирного масла в самом растении: одни полагают, что эфирные масла являются *экскретам* (то есть конечными продуктами обмена) и не имеют физиологического значения, другие считают, что эфирные масла имеют физиологическое значение, хотя и не ясно, какое именно [126]. Как бы там ни было, но эфирные масла накапливают различные части растений [127]: цветки или лепестки цветов (роза, жасмин), цветочные почки (гвоздика), высушенные соцветия (цитварное семя), плоды (анис, тмин, кориандр), семена (абрикос, миндаль, мускатный орех), оболочка плодов (цитрусовые), листья (мята, герань, эвкалипт, хвойные) листовые почки (берёза, тополь, смородина), все части растения (лимонное сорго, тропические злаки), древесина (камфорный лавр, сандаловое дерево), кора (коричное дерево), корни и корневища (айр, ирис, имбирь).

Эфирные масла могут находиться в протоплазме или клеточном соке диффузно в растворенном или эмульгированном состоянии, могут накапливаться в отдельных клетках — *идиобластах* (как аира, лавра, камфорного дерева) или же концентрироваться в определенныхместилищах.

В последние 10–15 лет интенсивно исследуются печёночные мхи (печёночники, *Hepaticae*), в клетках которых присутствуют так называемые масляные тельца (*англ.* oil bodies), представляющие собой сложные липофильные образования, с наличием которых связывают накопление низкомолекулярных гидрофобных веществ — терпеноидов и других летучих соединений, благодаря чему многие печёночники имеют очень приятный запах [128]. У другой группы мхов — так называемых листовых мхов (листочекельных мхов, *Musci*) масляные тельца в клетках

отсутствуют, хотя некоторые мхи источают легко узнаваемый, иногда весьма приятный запах, в основе которого — довольно сложные смеси моно-, сескви- и дитерпеновых соединений, а также ряда ациклических нетерпеновых соединений [129]. Летучие вещества в небольшом количестве есть также в трутовых грибах [130], в клетках которых не обнаружено каких-либо вместилищ вторичных метаболитов.

Вместилища эфирных масел растений подразделяются на внешние (экзогенные), расположенные в наружных тканях, пространственно связанных с эпидермисом, и внутренние (эндогенные) [126, 127].

К *экзогенным* вместилищам относятся:

1. *Железистые пятна* — наиболее простые внешние железы, возникающие в результате отслаивания кутикулы от клеточной стенки. Это пространство служит местом скопления эфирного масла. Железистые пятна часто встречаются в зубчиках листьев и в кожице лепестков цветков, обладающих запахом.
2. *Железистые волоски* — специализированные органы, состоящие из железистой головки (выделительного органа), и ножки, по большей части — одноклеточной.
3. *Железистые чешуйки* — внешне напоминают булавоочные головки и отличаются наличием очень коротких ножек. Строение этих чешуек — отличительный систематический признак.

*Эндогенные* вместилища развиваются во внутренних тканях растения и подразделяются на *железистые клетки* и *вместилища железистых выделений*:

1. *Железистые клетки* располагаются в тканях одиночно или образуют слои. Железистая клетка выделяет свой секрет (эфирное масло) в межклеточное пространство, которое становится *вместилищем*.
2. *Вместилище* может быть схизогенным, образующимся в результате разъединения клеток (например у зверобоя и у зонтичных), или лизигенным, получающимся путём растворения части клеток (например, у цитрусовых); может развиваться в каналы, которые характерны для определенных видов и частей растений (каналы в коре корней, а также коре и сердцевине стеблей, плодах растений семейства зонтичных).

Здесь следует сделать одно важное замечание. Когда в ботанической литературе, посвященной эфирномасличным растениям, речь идёт о перечисленных выше экзогенных и эндогенных вместилищах, то они

однозначно подразумеваются как вместилища эфирных масел. Однако в большинстве случаев летучие вещества, извлекаемые в виде эфирных масел, составляют лишь часть вторичных метаболитов, а другую часть составляют нелетучие вещества (ди-, три- и тетратерпеноиды, полипренолы, алкалоиды, гликозиды, полифенолы, кумарины, флавоноиды, лигнаны, жирные кислоты и их эфиры, жирные спирты и их эфиры). Далеко не всегда ясно, где именно локализованы перечисленные соединения. Не исключено, что, по крайней мере, часть из них может находиться в тех же вместилищах, что и эфирные масла.

В подтверждение этой мысли приведём простой пример. Для многих деревьев семейства сосновых (*Pinaceae*), таких как сосна, ель, лиственница, известны специфические вместилища, называемые смоляными ходами. Смоляные ходы заполнены не эфирным маслом, а так называемой *живицей* — смолистым веществом, которое в случае сосны обыкновенной, например, состоит из 60-70% смоляных кислот, 20-30% монотерпенов, 7% нелетучих нейтральных веществ и 2% воды [131]. Перегонка с паром приводит к отделению монотерпенов (скипидара) в виде эфирного масла, что составляет не больше четверти от содержимого смоляных ходов.

Таким образом, об упомянутых выше вместилищах, как о *вместилищах эфирных масел*, следует говорить с известной оговоркой, поскольку подобного рода образования могут содержать эфирные масла, но далеко не всегда эфирные масла являются их единственным содержимым.

Характер распределения эфирных масел в растении является основой для выбора оптимального способа извлечения эфирного масла. *Экзогенные* вместилища располагаются на самой поверхности покровов растения, оказываются наиболее доступными в плане экстракции, а потому извлечение из них происходит весьма быстро и эффективно, поскольку тонкие стенки, окружающие *экзогенные* вместилища, легко разрушаются горячим паром. Как правило, при обработке растений, содержащих эфирное масло главным образом в *экзогенных* вместилищах, кратковременная обработка паром дает практически полное извлечение эфирного масла<sup>14</sup>.

Напротив, при локализации эфирного масла в *эндогенных* вместилищах, требуется значительно большее время для полного извлечения веществ водяным паром. Особенно это относится к случаям, когда вместилищами служат каналы, «запрятанные» глубоко в тканях растения — древесине или даже сердцевине стеблей и корней.

<sup>14</sup> Точное время процесса во многом зависит от конструкции используемого оборудования и количества обрабатываемого сырья



## 1.6 Лабораторные методы извлечения летучих веществ

Среди лабораторных методов извлечения летучих веществ есть такие, которые напоминают уменьшенную копию нынешних промышленных процессов, а есть такие, которые еще не реализованы в промышленном масштабе или которые специально разработаны для извлечения малых количеств веществ в лабораторных условиях.

### 1.6.1 Получение эфирных масел перегонкой с водяным паром

В лабораторных условиях эфирное масло получают (а) для определения количественного содержания эфирного масла в образце сырья (в том числе и с использованием стандартизованных процедур, таких как в Государственной Фармакопее: см. Приложение А на стр. 782) и (б) для изучения состава и свойств. Следует отметить, что при получении эфирного масла в лабораторных условиях *практически никогда* не применяют обычную перегонку с паром (рис. 1.1), широко используемую в лабораториях органического синтеза для очистки летучих с водяным паром органических веществ. Исключение составляют редкие случаи, когда отгоняющееся масло имеет плотность, близкую к плотности воды. О таких случаях речь пойдет дальше (см. стр. 45).

Напомним, в обычно применяемой в лабораторной практике установке по перегонке с паром (рис. 1.1) дистиллят охлаждается в прямом нисходящем холодильнике и поступает в приёмную колбу, в которой накапливается отгоняющаяся вода и органическое вещество. При низкой летучести вещества с водяным паром требуется весьма продолжительное время для завершения процесса, в результате перегоняется большое количество воды. Если перегоняемое вещество в заметной степени

растворяется в воде, то часть вещества в приёмнике остаётся в водной фазе, которая либо отбрасывается (при этом более или менее значи-

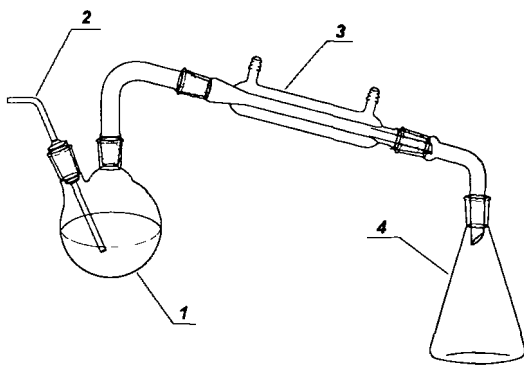


Рис. 1.1. Прибор для перегонки с водяным паром: 1 — перегонная колба; 2 — трубка для подачи пара; 3 — холодильник; 4 — приёмник

тельная часть вещества теряется), либо подвергается экстракции органическим растворителем с целью извлечения растворённого вещества.

Извлечение эфирных масел водяным паром требует, как правило, весьма продолжительной перегонки, что связано с медленной экстракцией летучих компонентов из растительного материала. Медленное извлечение обусловлено по большей части тем обстоятельством, что летучие вещества обычно «запрятаны» в тканях (см. раздел 1.5 на стр. 33). Поскольку многие компоненты эфирных масел заметно растворимы в воде, а количество извлекаемого вещества обычно невелико, лабораторные установки для получения эфирных масел устроены таким образом, чтобы свести к минимуму потери перегоняемых веществ за счёт растворения в большом количестве конденсирующейся воды. Достигается это путём возвращения конденсата (воды) обратно в перегонный куб, при этом устройство лабораторных установок для извлечения «лёгких» и «тяжёлых» масел различно.

### Эфирное масло легче воды

подавляющее большинство эфирных масел имеет плотность меньше  $1.0 \text{ г/см}^3$ , поэтому в процессе перегонки с паром после конденсации и расслоения конденсата эфирное масло всплывает и образует на поверхности воды тонкую плёнку. Задача состоит в том, чтобы (а) обеспечить возврат сконденсировавшейся воды обратно в перегонную колбу, (б) обеспечить сбор отогнанного масла.

Обе задачи решаются в аппарате Клевенджера [132], показанном на рис. 1.2 (рисунок сделан с фотографии, приведённой на стр. 23 тома 2 многотомного труда по эфирным маслам [123]).

В аппарате Клевенджера сырьё загружается в перегонную колбу, заливается водой и нагревается, а образующиеся пары поднимаются

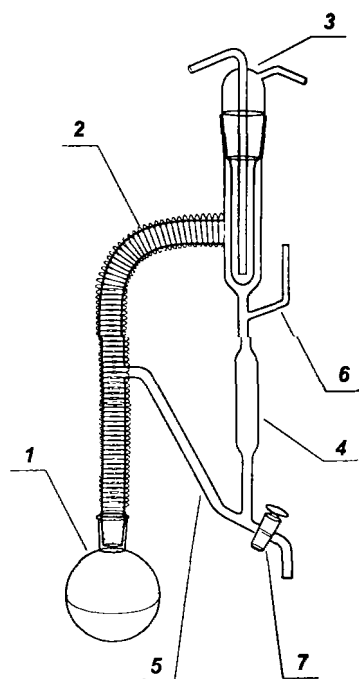


Рис. 1.2. Схема прибора для получения эфирного масла по методу Клевенджера: 1 — перегонная колба; 2 — паропроводная трубка с внешней теплоизоляцией; 3 — холодильник; 4 — приёмник-маслоотделитель; 5 — трубка для возврата отстойной воды в перегонную колбу; 6 — трубка для соединения с атмосферой; 7 — сливной кран



*препаративного получения* образцов эфирных масел с целью проведения разнообразных исследований. В то же самое время *метод Клевенджера* практически без изменений дошёл до наших дней и в настоящее время используется для анализа эфирномасличного сырья в соответствии с Фармакопеей [122] (см. приложение А на стр. 782). *Определение* эфирного масла по методу Клевенджера даёт наименьшую ошибку опыта, и его используют, когда сырьё содержит не очень много эфирного масла, а поскольку приемник вынесен за пределы экстракционной колбы, то возможно определение в сырьё содержания термолabileного эфирного масла.

Определение содержания эфирного масла в лекарственном сырьё проводят также и по *методу Гинзберга*<sup>15</sup>[133]. Согласно этому методу приёмник для эфирного масла помещается внутрь перегонной колбы (рис. 1.3). Метод Гинзберга применяют для сырья, которое содержит достаточно много масла устойчивого к длительному нагреванию в присутствии воды (см. приложение А на стр. 782), поскольку в ходе всего процесса отделяемое эфирное масло находится в горячей зоне прибора и подвергается длительному воздействию повышенной температуры.

Существует множество модификаций стеклянных аппаратов, работающих по типу аппарата Клевенджера и несколько отличающихся друг от друга общей компоновкой установки, конфигурацией, относительными размерами и способами соединения отдельных компонентов. Каждый из этих аппаратов имеет свои преимущества и заслуживает того, чтобы быть упомянутым здесь.

На рисунке 1.4 показан упрощённый вариант прибора Клевенджера, в котором насадка на перегонную колбу собирается из двух частей: собственно насадки и холодильника. Такая конструкция компактна, удобна в работе, позволяет использовать эффективные обратные холодильники различных конструкций, обеспечивающие высокую производительность, и при правильной сборке обладает высоким запасом прочности. Однако этот прибор имеет один конструктивный недостаток, несколько ограничивающий применимость: горячие пары из перегонной колбы проходят *над* поверхностью собирающегося масла (см. рис. 1.4), в результате чего масло заметно нагревается, поэтому описываемый прибор целесообразно использовать при получении термостабильного эфирного масла. Упомянутый недостаток может быть устранён введением в конструкцию дополнительного холодильника вокруг приёмника масла (рис. 1.5). Такой прибор в плане производительности сохраняет преимущества установки, показанной на рис. 1.4, но позволяет снять огра-

<sup>15</sup> Александр Семёнович Гинзберг — русский химик, р. 1870 г., с 1898 г. заведовал кафедрой фармацевтической химии и фармакогнозии в Женском медицинском институте и состоял приват-доцентом Военно-медицинской академии.

ничения на получение тех эфирных масел, которые не выдерживают длительного нагревания. В дополнение к этому, прибор, показанный на рис. 1.5, можно использовать для получения эфирного масла, которое при перегонке образует эмульсию, легко загустевает при охлаждении или имеет плотность близкую к единице. В этом случае в приёмник перед началом перегонки помещают подходящий органический растворитель с плотностью меньше  $1 \text{ г/см}^3$

Поскольку приёмник масла в приборе, показанном на рис. 1.5, располагается *внутри* холодильника, при длительной перегонке с паром не происходит заметных потерь легкокипящего растворителя при условии использования эффективного обратного холодильника для конденсации паров<sup>16</sup>

При исследовании материала, в котором содержится относительно небольшое количество труднолетучих веществ, или материала, из которого вещества извлекаются с трудом из-за особенностей строения сырья (древесина, корневища, плодовые тела трутовых грибов и т.п.), требуется длительная (многочасовая) весьма интенсивная гидродистилляция. В перечисленных случаях очень часто водяным паром извлекаются вещества, которые не являются подвижными жидкостями, а представляют собой воскообразную массу. Удобным устройством для извлечения и сбора подобных материалов является прибор, изображённый на рис. 1.6. К особенностям данного прибора следует отнести внушительные размеры прямого холодильника, обеспечивающего полную конденсацию паров даже при очень интенсивном кипячении, и возможность впрыска дополнительного количества легкокипящего растворителя по окончании процесса с целью растворения оседающих на стенках прямого холодильника воскоподобных веществ.

При выполнении регулярных экспериментов по получению эфирных масел важной характеристикой прибора становится его прочность. Необходимость частой сборки-разборки для загрузки и выгрузки растительного материала неизбежно повышает вероятность поломки хрупких деталей конструкции. К сожалению, приборы, изображённые на рисунках 1.2, 1.5 и 1.6, не отличаются достаточной прочностью ввиду наличия в конструкции длинных тонких трубок. Из-за сильно смещённого вбок центра тяжести всей насадки в целом приходится фиксировать её на штативе в нескольких точках, что, с одной стороны, позволяет снизить напряжения, но, с другой стороны, многократно повышает риск

---

<sup>16</sup> Из-за того, что *все* органические растворители в той или иной степени растворимы в воде, возвращаемый из приёмника в перегонную колбу конденсат увлекает с собой в растворённом состоянии часть органического растворителя, находящегося в охлаждаемом приёмнике, поэтому при недостаточной эффективности обратного холодильника может происходить быстрая потеря растворителя.

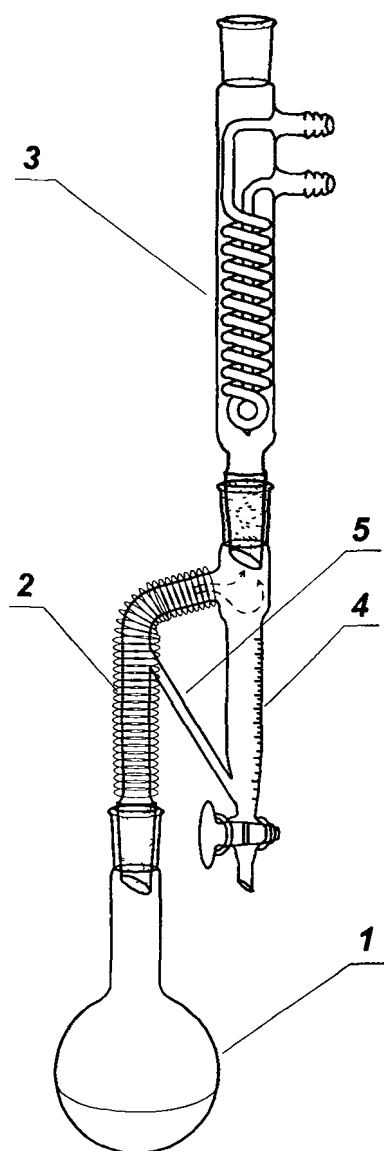


Рис. 1.4. Схема упрощённого прибора для получения эфирного масла: 1 — перегонная колба; 2 — паропроводная трубка с внешней теплоизоляцией; 3 — холодильник; 4 — приёмник-маслоотделитель; 5 — трубка для возврата отстойной воды в перегонную колбу. Изогнутыми стрелками показано направление движения горячих паров

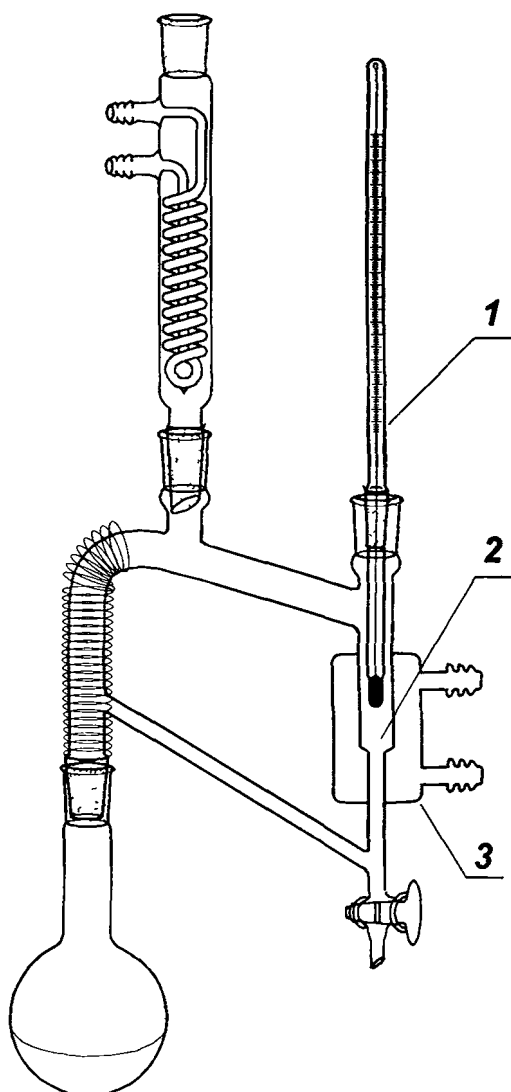


Рис. 1.5. Схема модифицированного прибора с охлаждаемым приёмником для получения эфирного масла: приёмник 2 заключён в рубашку дополнительного холодильника 3, температура в приёмнике контролируется термометром 1

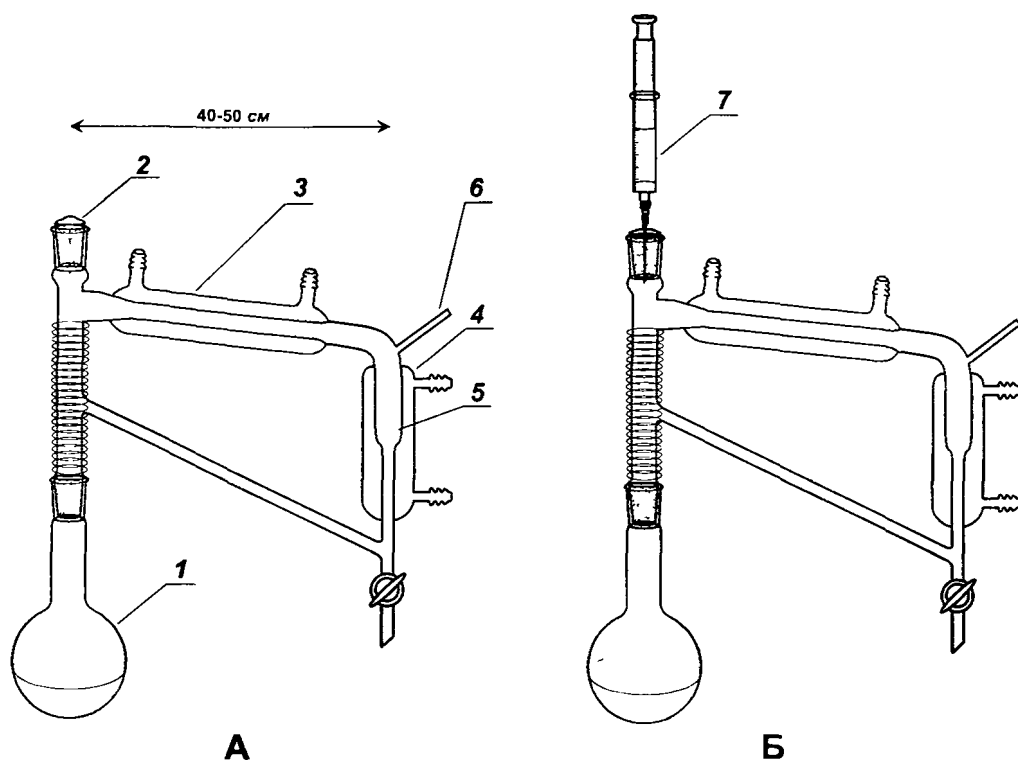
поломки тонких трубок при частой сборке–разборке.

На протяжении многих лет мы успешно эксплуатируем прибор собственной конструкции, изображённый на рис. 1.7, который сочетает в себе достоинства обсуждавшихся выше аппаратов и практически нацело лишён присущих им недостатков. Прибор представляет собой стеклянную насадку довольно простой конструкции и может быть легко изготовлен в любой стеклодувной мастерской.

Особенностями показанного на рисунке 1.7 прибора является следующее. *Во-первых*, благодаря наличию дополнительного охлаждения приёмника-маслоотделителя, такой аппарат позволяет получать *любые* эфирные масла: (а) масла, которые не выдерживают длительного нагревания, (б) вязкие или образующие эмульсии масла, при выделении которых в охлаждаемый приёмник-маслоотделитель добавляют органический растворитель, (в) небольшие количества масел, плотность которых больше плотности воды: в этом случае капельки тяжёлого масла улавливаются помещаемым в приёмник лёгким растворителем. *Во-вторых*, основной холодильник, предназначенный для конденсации паров из перегонной колбы, является сменным, что позволяет использовать подходящие случаю стандартные высокоэффективные обратные холодильники, что важно при интенсивном кипячении для получения малых количеств летучих веществ из таких растительных материалов как древесина, корни и т.п. *В-третьих*, благоприятно расположенный центр тяжести насадки за счёт расположения на одной линии нижнего шлифа для соединения с перегонной колбой, охлаждаемого приёмника и обратного холодильника упрощает процедуру крепления, а значит, предельно облегчает сборку и разборку: при условии прочного крепления горловины перегонной колбы насадку можно вообще никак не закреплять, а достаточно просто вставить её в горловину колбы!

В основе работы всех перечисленных выше аппаратов для получения эфирного масла лежит метод *гидродистилляции* (см. стр. 28), который далеко не всегда применим. Во-первых, при извлечении паром некоторых летучих веществ крайне нежелателен длительный контакт обрабатываемого сырья с кипящей водой. Во-вторых, из-за того, что для кипения воды перегонную колбу требуется снаружи нагревать выше 100 °С, возможно прилипание сырья к внутренней поверхности колбы и его последующее «пригорание» с образованием летучих продуктов термической деструкции. Таким образом, во многих случаях *пародистилляция* (см. стр. 28) оказывается предпочтительней.

Лабораторная установка для пародистилляции природного сырья показана на рисунке 1.8. В этой установке перегонная колба **1** служит только для парообразования, а сырьё располагается в контейнере **2**, в нижней части которого устанавливается сетка (металлическая или



**А:** сырье кипятят вместе с водой в колбе **1**, летучие вещества концентрируются в слое растворителя, находящегося в приёмнике **5**, помещённого внутри дополнительного холодильника **4**; прибор сообщается с атмосферой посредством трубки **6**

**Б:** после завершения извлечения в горячую часть прибора шприцем **7** через пробку **2** вводят дополнительное количество растворителя для того, чтобы смыть в приёмник вещества, оседающие в виде тонкой плёнки на внутренней поверхности холодильника **3**

Рис. 1.6. Схема прибора для извлечения малых количеств летучих веществ



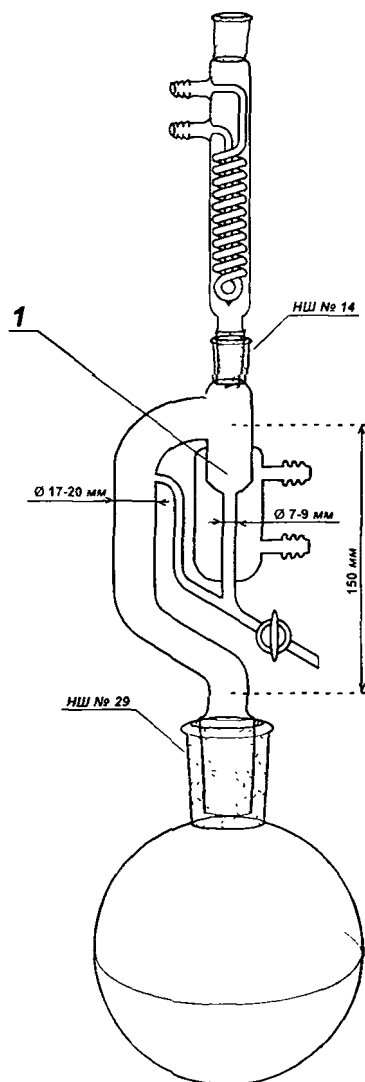


Рис. 1.7. Схема прибора собственной конструкции для получения эфирного масла гидроdistилляцией сырья: приёмник-маслоотделитель **1** окружён рубашкой водяного холодильника, поэтому отделяемое масло в ходе гидроdistилляции находится в холодной зоне аппарата

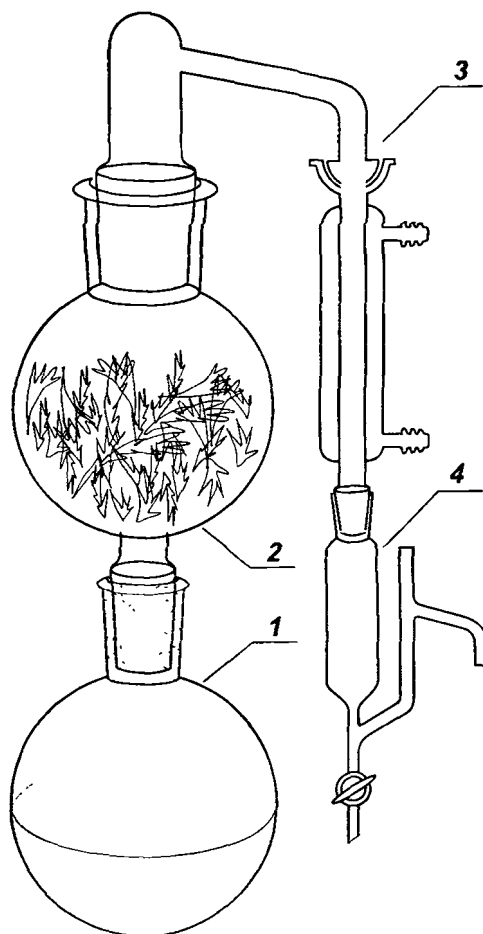
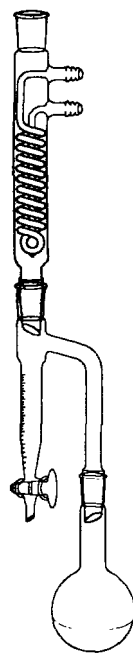


Рис. 1.8. Лабораторная установка для пародистилляции природного сырья: **1** колба генератор водяного пара; **2** колба (контейнер) для размещения сырья; **3** сферический шлиф; **4** — приёмник-маслоотделитель

стеклянная), удерживающая сырье внутри контейнера и пропускающая из колбы **1** пар и стекающий обратно в колбу **1** конденсат. Контейнер **2** *обязательно должен быть обёрнут* теплоизолирующим материалом. Контейнер **2** может иметь любую подходящую форму, но проще всего сделать его шарообразным, изготовив из стандартной круглодонной колбы соответствующего размера. Для удобства загрузки сырья и выгрузки отработанного материала верхняя горловина сырьевого контейнера делается достаточно широкой. Наличие сферического шлифа **3** в месте соединения паропроводной трубки контейнера с сырьём и системы конденсации и маслоотделения **4** делает всю конструкцию достаточно надёжной и устойчивой к механическим воздействиям в ходе эксплуатации.

При работе с прибором, показанным на рис. 1.8, проходит довольно много времени между началом нагревания перегонной колбы **1** и появлением первых капель конденсата. Связано это с особенностью размещения сырья: прежде чем эфирное масло начнёт отгоняться, необходимо чтобы весь контейнер с сырьём прогрелся до  $100^{\circ}\text{C}$  парами воды. Устройство эффективной теплоизоляции контейнера **2**, хотя и ускоряет прогрев контейнера, но всё равно не позволяет проводить перегонку с большой скоростью. Ускорить начальный прогрев контейнера **2** и предотвратить конденсацию в нём паров в ходе перегонки можно путём устройства дополнительного обогрева контейнера<sup>17</sup>



### Эфирное масло тяжелее воды

Если эфирное масло имеет плотность заметно больше, чем  $1.0 \text{ г/см}^3$ , то для его отделения используют обычную насадку Дина-Старка (рис. 1.9): масло собирается внизу приёмника (отстойника), а через верхнюю часть приёмника вода сливается обратно в перегонную колбу.

Рис. 1.9. Схема прибора для получения эфирных масел с плотностью больше чем у воды: в качестве маслоотделителя используют насадку Дина-Старка.

<sup>17</sup> Температура обогрева не должна превышать  $100^{\circ}\text{C}$ , в противном случае возможно «пригорание» сырья к обогреваемым стенкам и неизбежная термодеструкция сухих веществ.

### Эфирное масло *НЕ* легче и *НЕ* тяжелее воды

Когда плотность эфирного масла близка к плотности воды, то для отделения такого масла совершенно не пригодны ни насадки типа Клевенджера, ни насадка Дина-Старка. И в том, и в другом случае капельки масла увлекаются током конденсата (воды) обратно в перегонную колбу и не накапливаются в приёмнике. Таким образом, в этом случае невозможно провести процесс в условиях самопроизвольного возврата отстойной воды в куб. В подобных случаях возможно два варианта.

При малом количестве масла рекомендуется использовать аппараты, показанные на рис. 1.5, 1.6 и 1.7, в приемник которых перед началом перегонки наливают подходящий лёгкий органический растворитель (эфир, пентан, гексан, лёгкий петролейный эфир и т.п.), который растворяет отгоняющееся тяжёлое масло и не позволяет ему, таким образом, опускаться вниз и возвращаться в куб. При достаточно больших объёмах получающегося масла приходится использовать аппарат, изображённый на рис. 1.1 (стр. 36), и после окончания перегонки отделять масло либо экстракцией органическим растворителем, либо путем насыщения водной фазы раствором соли (обычно — хлористого натрия) с последующим отделением масляного слоя в делительной воронке. С точки зрения выхода эфирного масла, несмотря на отсутствие возврата конденсата (воды) в куб и образование большого количества водной фазы, заметных потерь масла не происходит, поскольку полнота извлечения в данном случае обеспечивается либо экстракцией органическим растворителем, либо *высаливанием*.

### Перегонка на ротационном вакуумном испарителе

Когда требуется избежать длительного нагревания исследуемого материала в присутствии воды, используют перегонку с паром при пониженном давлении. Поскольку при пониженном давлении кипение водных растворов приводит, как правило, к сильному вспениванию, а присутствующие в системе нерастворимые в воде взвешенные частицы являются причиной локальных перегревов и неравномерного кипения, сопровождающегося толчками, перегонку с водяным паром при пониженном давлении рекомендуется проводить при интенсивном перемешивании кипящей водно-сырьевой массы. В простейшем варианте можно использовать ротационный вакуумный испаритель. Таким способом можно получать материалы любой плотности (легче или тяжелее воды), поскольку дальнейшая обработка отгона подразумевает экстракцию подходящим легколетучим органическим растворителем. Так, для анализа лактонов в пищевых продуктах (маслах, жирах, маргарине) при выделении летучих компонентов смесь жира и воды перегоняют в вакууме на ро-

тационном вакуумном испарителе и отгоны экстрагируют хлористым метилом [134]. Такая обработка позволяет избежать длительного нагревания при высокой температуре и уменьшить степень гидролиза анализируемых лактонов и жиров.

## Выход эфирного масла

Величина препаративного выхода эфирного масла для данного вида растительного материала не является величиной постоянной и определяется, во-первых, содержанием летучих веществ в перерабатываемом сырье и, во-вторых, полнотой извлечения.

Содержание летучих метаболитов в растениях зависит от фазы развития растения, условий произрастания, погодно-климатических условий [135, 136, 137]. Содержание летучих веществ в сырье меняется со временем и зависит как от продолжительности, так и от условий хранения: при длительном хранении происходит постепенное уменьшение содержания наиболее летучих компонентов и появление вторичных продуктов, образующихся за счёт окисления и полимеризации наиболее лабильных компонентов масел [138]. Содержание эфирных масел в растениях может повышаться в несколько раз при культивировании растений при повышенном содержании  $\text{CO}_2$  в воздухе [139]. Существуют приемы повышения выхода эфирного масла, связанные с особенностями переработки растительного сырья [140]. Подробно исследовалось влияние добавок неорганических солей щелочных и щелочноземельных металлов при гидродистилляции [141]. При малом содержании эфирного масла в сырье (менее 1% от массы воздушно-сухого сырья) добавками солей можно увеличить выход эфирного масла в 3-4 раза, что связано, в первую очередь, с сокращением потерь эфирного масла за счет его растворения в воде. Однако такой метод не дает положительных результатов, когда компоненты эфирных масел имеют достаточно высокую растворимость в воде. При отгонке с водяным паром веществ, которые хорошо растворяются в воде и не могут быть получены в виде отдельной фазы при конденсации дистиллята, можно использовать так называемую двойную экстракцию, описанную в разделе 1.6.2 на стр. 48.

Выход эфирного масла при перегонке с паром сильно зависит от продолжительности дистилляции. Как правило, увеличение продолжительности перегонки приводит к увеличению выхода, однако зачастую одновременно ухудшается качество масла за счёт увеличения содержания вторичных продуктов — продуктов окисления из-за более продолжительного воздействия кислорода воздуха. Если в обрабатываемом сырье присутствуют как наиболее летучие компоненты (сложные эфиры низших карбоновых кислот и низших спиртов, монотерпеновые уг-

леводороды), так и наиболее «тяжёлые» компоненты (окисленные сесквитерпеноиды, дитерпеновые углеводороды и кислород-содержащие дитерпеноиды), то при длительной дистилляции происходит изменение состава масла за счёт постепенного улетучивания отгоняющихся в первую очередь самых лёгких компонентов и накопления «тяжёлых». Оптимальное время процесса извлечения масла определяется с учётом содержания эфирного масла в сырье, особенностей компонентного состава масла и характера локализации эфирного масла в обрабатываемом сырье (см. раздел 1.5 на стр. 33).

### 1.6.2 Двойная экстракция

На рисунке 1.10 изображена схема аппарата для микроперегонки с паром с одновременной непрерывной экстракцией дистиллята органическим растворителем, плотность которого *меньше* плотности воды<sup>18</sup>. Это устройство удобно в первую очередь для извлечения летучих водорастворимых компонентов, которые не образуют отдельную фазу при конденсации дистиллята [142, 143, 144]. Исследуемое растительное сырье и воду помещают в колбу **1**, а подходящий органический растворитель (например, пентан) — в колбу **5**. Перед началом работы в резервуар **8** через трубку **9** заливают воду и органический растворитель с таким расчетом, чтобы вода заполнила трубку **4**, а органический растворитель — трубку **7**. Паропроводные трубки **2** и **6** теплоизолируют для уменьшения конденсации паров. Колбу **1** помещают в баню и нагревают до интенсивного кипения воды, при этом обеспечивают нагрев колбы **5**, чтобы поддерживать в ней слабое кипение органического растворителя. Конденсирующийся в верхней части пальчикового холодильника **3** органический растворитель стекает вниз и омывает конденсирующийся чуть ниже конденсат из колбы **1**, и извлекаемые водяным паром вещества экстрагируются в органический растворитель. В резервуаре **8** происходит разделение фаз: водная фаза по трубке **4** возвращается в перегонную колбу **1**, а органическая фаза стекает по трубке **7** в колбу **5**, в которой постепенно накапливается концентрат летучих веществ, извлекаемых водяным паром из обрабатываемого сырья. Такой прибор был с успехом использован, например, для приготовления экстрактов с целью количественного определения летучих веществ [144]: в этом случае в колбу **5** заливали органический растворитель, уже содержащий внутренний стандарт для проведения газо-хроматографического анализа, и после окончания перегонки-экстракции охлажденный органический экстракт доводили чистым растворителем до определенного объема.

<sup>18</sup> *англ.*: micro steam distillation/solvent extraction (SD/SE)

Если по каким либо причинам необходимо проводить непрерывную экстракцию дистиллята органическим растворителем, плотность которого больше плотности воды, то необходимо использовать другой прибор, который отличается от изображённого на рисунке 1.10 только тем, что трубка для возврата отстойной воды **4** будет располагаться выше трубки для возврата органического экстракта **7**.

### 1.6.3 Экстракция перегретыми парами органического растворителя

Пары органических растворителей могут выполнять такую же функцию, как и водяной пар при перегонке растительных материалов с водяным паром, извлекая из сырья летучие компоненты.

На рисунке 1.11 показано устройство прибора для извлечения летучих компонентов из растительного сырья под действием перегретых паров органического растворителя. В работе [145] описано извлечение на такой установке летучих веществ с использованием перегретых паров пентана, однако вместо пентана можно использовать и другие легкокипящие растворители. Подобная конструкция может быть легко составлена из стандартной лабораторной стеклянной посуды.

В двугорлую колбу **1** помещают органический растворитель, перегретыми парами которого намереваются проводить экстракцию летучих компонентов сырья, размещаемого в обогреваемой трубке **5**. Затвор **8** обеспечивает ток паров органического растворителя через дефлегматор **2**, в котором происходит обеднение извлекаемыми компонентами поступающих из колбы **1** паров. Рубашка контейнера с сырьём обогревается парами воды<sup>19</sup>, что предотвращает конденсацию паров растворителя в трубке **5** и обеспечивает, таким образом, экстракцию летучих компонентов из сырья именно *парами* органического растворителя. Холодильник **7** (а это может быть или один холодильник, или соединённые последовательно холодильники стандартного размера) обеспечивает конденсацию паров экстрагента и извлекаемых летучих веществ, которые в виде раствора в органическом растворителе постепенно накапливаются в колбе **1**.

Хотя сухое сырьё и находится в обогреваемой трубке при температуре около 100°C, но отсутствие воды создаёт более щадящие условия по сравнению с гидро- и пародистилляцией, что обеспечивает резкое уменьшение степени деструкции лабильных компонентов. В отличие

<sup>19</sup> Если экстракцию парами хотят проводить при температуре иной чем 100°C, то для обогрева рубашки вместо паров воды можно подавать пары какого-либо органического растворителя, температура кипения которого выше, чем температура кипения растворителя, пары которого используются для экстракции сырья.

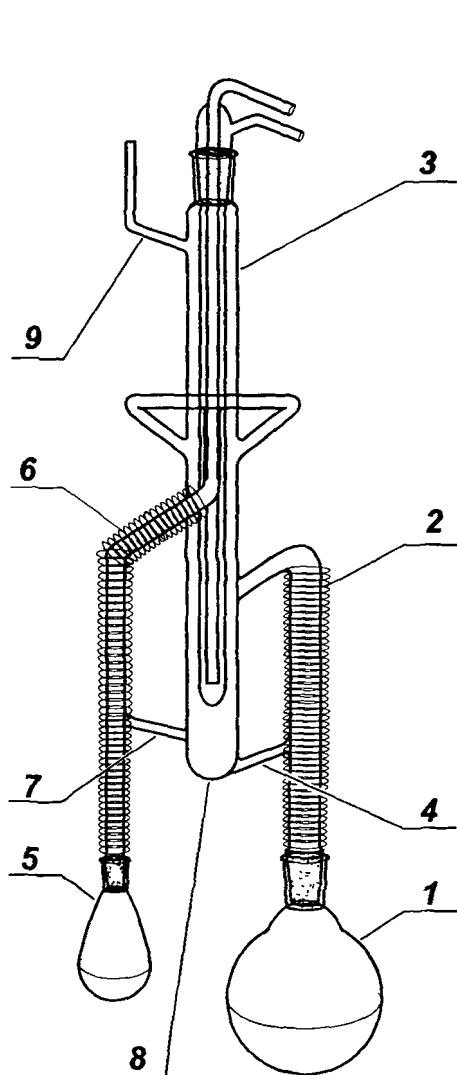


Рис. 1.10. Схема прибора для микрогидродистилляции с одновременной экстракцией дистиллята растворителем с плотностью меньше  $1 \text{ г/см}^3$ : 1 — перегонная колба; 2 — паропроводная трубка для водяного пара (с внешней теплоизоляцией); 3 — холодильник; 4 — трубка для возврата отстойной воды; 5 — приёмник для органического экстракта; 6 — паропроводная трубка с внешней теплоизоляцией (для паров органического растворителя); 7 — трубка для возврата органического экстракта; 8 — резервуар для разделения фаз; 9 — трубка соединения с атмосферой.

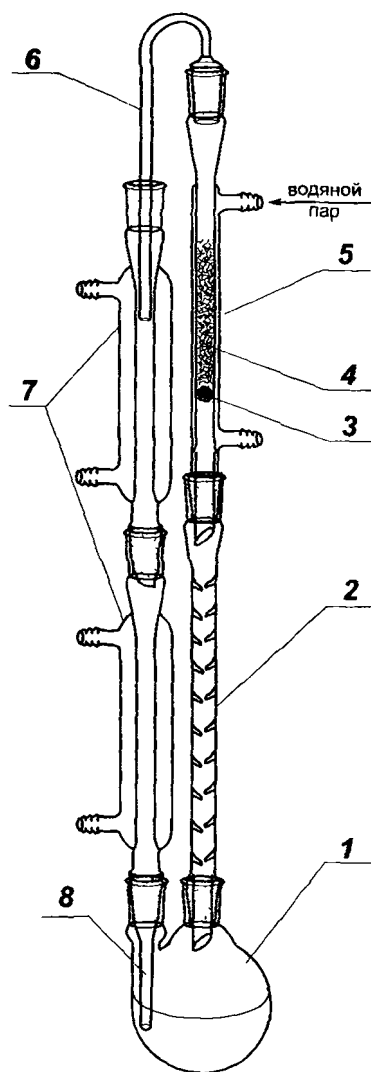


Рис. 1.11. Прибор для получения эфирного масла перегонкой с перегретыми парами легкокипящего органического растворителя: 1 — перегонная колба; 2 — дефлегматор; 3 — тампон из стекловаты; 4 — исследуемый материал; 5 — трубка с рубашкой, в которую подаётся водяной пар; 6 — паропроводная трубка; 7 — водяные холодильники; 8 — трубка-затвор для возврата органического экстракта в колбу.

от экстракции сырья растворителями, извлечение перегретыми парами растворителя позволяет выделить *только летучие* компоненты: моно-, сескви- и дитерпеноиды, а также низшие алифатические и ароматические углеводороды, простые и сложные эфиры, альдегиды, спирты.

### 1.6.4 Сверхкритическая экстракция

Экстракция разнообразных материалов и сырья (в том числе и растительного) сверхкритическими флюидами является предметом неослабевающего исследовательского интереса на протяжении уже нескольких десятилетий. В научной и научно-технической литературе публикуется огромное количество работ на эту тему. Основные представления о сверхкритической экстракции на русском языке даны в обзоре [146]. Несмотря на то, что сверхкритическая экстракция, как явление, известна уже достаточно давно и нашла уже довольно широкое промышленное применение (об этом уже упоминалось на стр. 32), как лабораторный метод получения экстрактов для исследования до сих пор не имеет широкого распространения, поскольку аппаратное оформление такой экстракции много сложнее, чем перегонки с водяным паром или жидкостной экстракции обычными органическими растворителями.

Термин «сверхкритическая экстракция» означает, что экстрагент работает в области давлений и температур, превышающих его критические параметры. Для экстракции растительных веществ могут применяться различные экстрагенты, однако наибольший интерес представляет экстракция с помощью двуокиси углерода (критические параметры: 73.8 атм. и 31.4 °C). Экстракцию сверхкритической углекислотой проводят обычно при давлении 75–500 атмосфер и температуре 32–80 °C. Растворимость разных веществ и разных групп веществ в сверхкритическом флюиде сильно зависит от температуры и давления, что делает возможным проведение фракционирования в ходе экстракции, ступенчато меняя условия процесса и поочерёдно извлекая различные группы веществ.

Как правило, состав экстрактов, получающихся в результате экстракции сверхкритической углекислотой, сильно отличается от состава эфирных масел, получаемых гидро- или пародистилляцией [147, 148, 149, 150].

### 1.6.5 Экстракция летучих веществ из растворов

Как уже говорилось в разделе 1.2 на стр. 16, растения выделяют в воздух большое количество самых разнообразных органических веществ, которые играют важную роль во взаимодействии растений с окружаю-



щей средой и оказывают заметное влияние на многие атмосферные процессы. В появившемся недавно обзоре [151] обсуждаются достоинства и недостатки различных методов сбора летучих выделений растений, и этот обзор представляет собой руководство по выбору соответствующего метода выделения и анализа для решения биохимических, физиологических и экологических задач, включая изучение летучих выделений целыми растениями, отдельными их частями и определёнными ферментными системами. Не менее важной задачей является анализ летучих веществ, составляющих основу запаха различных материалов, пищевых продуктов и напитков.

### **Экстракция органическими растворителями**

Довольно часто при анализе природного материала летучие вещества не удаётся получить в виде отдельной фазы, как это происходит при получении эфирных масел. Причиной тому может быть либо малое количество извлекаемого вещества, либо заметная растворимость исследуемых компонентов в воде. И в том, и в другом случае можно извлечь вещества путём экстракции подходящим органическим растворителем.

Приведём пример концентрирования летучих веществ при анализе различных душистых веществ.

#### **Исследование ароматических веществ малины [152]:**

**Экстракция сырья.** Свежесобранные ягоды малины (500 г) измельчали с добавлением дистиллированной воды (300 мл) и перегнанного ацетона (200 мл) для улучшения экстракции веществ из тканей плодов. Жидкую фазу отделяли от мякоти фильтрованием через слой песка, ацетон отгоняли в вакууме при комнатной температуре, оставшийся водный раствор экстрагировали смесью пентана и диэтилового эфира (250 мл, 1:1 по объёму). Органический экстракт высушивали безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и концентрировали в вакууме при 40 °С до объёма 25 мл. Концентрация веществ в полученном растворе достаточна для анализа методом ГЖХ-МС при объёме вводимой пробы 1 мкл. Для анализа методами многомерной ГЖХ и методом ГЖХ-ИК-МС экстракт (25 мл) концентрировали до объёма 2 мл и использовали для анализов 1 мкл сконцентрированного раствора.

**Дополнительная очистка экстракта.** В случае получения слишком сложной хроматограммы эфирный экстракт дополнительно очищали: (1) промывали 10%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и затем — водой, (2) промытый экстракт пропускали через колонку, заполненную флорисилом (*англ.* florisil),

душистые продукты элюировали с колонки смесью хлористого метилена и ацетона (9:1 по объёму).

#### **Обнаружение этиллактата в вине [153]:**

Образец виноградного вина (10 мл) экстрагировали хлористым метиленом ( $3 \times 10$  мл), к экстракту добавляли в качестве внутреннего стандарта метил-(*S*)-лактат (1 мл 1%-ного раствора в хлористом метилене), полученный раствор доводили в мерной колбе хлористым метиленом до объёма 50 мл и напрямую использовали для газохроматографического анализа, отбирая пробу объёмом 1  $\mu$ л).

### **Твёрдофазная экстракция**

В последние годы твёрдофазная экстракция получила очень широкое распространение как ключевой метод пробоподготовки при выполнении анализов малых количеств органических веществ, главным образом — в объектах окружающей среды. Этот метод основан на распределении целевого компонента между подвижной и неподвижной фазами в результате сорбционных и/или ионообменных процессов, протекающих в специальной колонке, которую называют патроном или картриджем и через которую пропускают анализируемый раствор. Существует два варианта экстракции такого рода — удерживающая экстракция и неударживающая экстракция, выбор между которыми диктуется соотношением свойств целевых веществ и находящегося в колонке сорбента:

- при проведении удерживающей экстракции раствор пропускают через колонку, при этом целевые компоненты удерживаются на сорбенте, а мешающие примеси не удерживаются и остаются в растворе; целевые компоненты затем элюируют с колонки подходящим растворителем;
- в ходе неударживающей экстракции при пропускании через колонку анализируемого раствора на сорбенте оседают нежелательные примеси, а целевые компоненты проходят через колонку и остаются в очищенном растворе.

Поскольку техника проведения экстракции практически не отличается от техники выполнения препаративной колоночной хроматографии, мы не будем останавливаться на обсуждении простых деталей эксперимента, тем более что ассортимент предлагаемых на рынке готовых картриджей и патронов постоянно расширяется, а в рекламных листах фирм-производителей можно найти подробное описание свойств и областей применения используемых сорбентов.

### 1.6.6 Твёрдофазная микроэкстракция летучих веществ из растворов, воздуха, твёрдых материалов

Летучие выделения растений и летучие вещества, выделяемые разнообразными материалами и продуктами, роднит одно — техника улавливания, концентрирования и анализа, основу которых в настоящее время составляет твёрдофазная экстракция с последующим газохроматографическим анализом. Поскольку чувствительность газохроматографических методов, как правило, очень высока, для анализа достаточно очень малого количества анализируемых веществ, которое невозможно «увидеть глазом», а «поддержать в руках» можно только, растворив их в подходящем органическом растворителе. Органические растворители — какими бы чистыми они не были даже с точки зрения молекулярной спектроскопии — всегда несут в себе примеси, содержание которых на несколько порядков превосходит то количество вещества, которое может быть обнаружено газохроматографическими методами (дополнительно см. раздел 4.6.3 на стр. 215). Таким образом, разбавляя малое количество извлеченного тем или иным способом растительного вещества «чистым» органическим растворителем, мы можем внести в образец примеси, концентрация которых может оказаться во много-много раз больше концентрации анализируемого вещества. Для решения проблемы полного исключения органических растворителей при пробоподготовке растительных экстрактов для последующего анализа методом ГЖХ разработаны оригинальные процедуры, которые объединяются термином *твёрдофазная микроэкстракция*<sup>20</sup>, о которой и пойдёт речь в данном разделе.

Количество оригинальных научных публикаций по твёрдофазной микроэкстракции огромно, поэтому приведём здесь только ссылки на обзорные статьи, где обсуждаются вопросы применения твёрдофазной экстракции для решения разнообразных задач: изучения летучих метаболитов микроорганизмов [154], исследования летучих веществ пищевых продуктов [155, 156, 157], душистых и ароматических веществ [158], для решения задач в ходе биомедицинских исследований [159, 160, 161, 162, 163], для определения остатков органических растворителей в медицинских препаратах [164], в практике судебной экспертизы [165], для анализа объектов окружающей среды: воздуха [166], воды и почвы [167, 168, 169], для обнаружения остатков пестицидов [170]. На русском языке методы твёрдофазной экстракции обсуждаются в книге, посвящённой пробоподготовке в экологическом анализе [171].

<sup>20</sup>англ.: solid-phase microextraction (SPME)

Метод твёрдофазной микроэкстракции основан на извлечении определяемых компонентов из анализируемого материала за счёт сорбции тонким слоем полимера с последующей термодесорбцией и анализом смеси десорбированных веществ методом ГЖХ. Существует два варианта твёрдофазной микроэкстракции: (1) погружение сорбирующего материала (или устройства) в жидкий образец (так называемая *прямая экстракция*) и (2) выдерживание сорбирующего материала *над* анализируемым материалом<sup>21</sup>. Извлечение летучих веществ из сложных гетерогенных образцов проводят, как правило, вторым способом, выдерживая сорбирующий материал над поверхностью жидкого или твёрдого образца, что продлевает жизнь сорбирующего материала, так как он не вступает в непосредственный контакт с образцом и не сорбирует нелетучие компоненты, которые могут необратимо сорбироваться.

Различают статическую и динамическую твёрдофазную микроэкстракцию. При статическом варианте<sup>22</sup> анализируемый образец и сорбент находятся в замкнутом объёме и выдерживаются до наступления термодинамического равновесия. В динамическом варианте<sup>23</sup> новые порции образца непрерывно вводятся в сорбирующую систему [172].

Твёрдофазную микроэкстракцию можно проводить с использованием в качестве сорбирующего устройства тонкой нити с нанесённым слоем сорбента<sup>24</sup>, тонкой трубки с нанесённым на внутреннюю поверхность сорбирующего слоя<sup>25</sup>, якоря магнитной мешалки<sup>26</sup>, тонкой полимерной ленты<sup>27</sup>.

### Микроэкстракция на тонкую нить

Устройство для микроэкстракции на тонкую нить представляет собой специальный шприц, в игле которого размещена нить из плавленного кварца, покрытая слоем полимерного сорбирующего материала. Нить способна выдвигаться из иглы и втягиваться обратно. Варианты осуществления твёрдофазной микроэкстракции на тонкую нить схематично показаны на рис. 1.12:

- Иглу вводят в склянку с анализируемым раствором (**A-1**), выдвигают нить так, чтобы она погрузилась в жидкую фазу (**A-2**),

<sup>21</sup> *англ.*: headspace solid-phase microextraction (HS-SPME)

<sup>22</sup> *англ.*: static solid-phase microextraction (static SPME)

<sup>23</sup> *англ.*: dynamic solid-phase microextraction (dynamic SPME)

<sup>24</sup> *англ.*: fiber solid-phase microextraction (fiber SPME)

<sup>25</sup> *англ.*: in-tube solid-phase microextraction (in-tube SPME)

<sup>26</sup> *англ.*: stir bar sorptive extraction (SBSE)

<sup>27</sup> *англ.*: sorptive tape extraction (STE)

и выдерживают определённое время до наступления термодинамического равновесия между концентрацией анализируемых веществ в среде и на поверхности нити. После завершения экстракции нить втягивается обратно в иглу, игла извлекается из сосуда и вводится в нагретый испаритель хроматографа, где нить снова выдвигается из иглы для термодесорбции извлечённых из раствора компонентов. Недостатком такого метода является быстрое образование обеднённой области раствора вблизи нити (*А-З*), в которой концентрация летучих компонентов ниже, чем в остальном объёме, что вызывает резкое замедление экстракции за счёт конечной скорости диффузии компонентов к нити с периферии.

- Упомянутого выше недостатка лишена микроэкстракция с перемешиванием (*Б*) за счёт вращения помещённого внутрь сосуда якоря магнитной мешалки, который не способен сорбировать анализируемые компоненты.
- Твёрдофазная микроэкстракция из газовой фазы над жидкостью может быть осуществлена как без перемешивания жидкой фазы (*В*), так и с перемешиванием (*Г*), при этом в обоих случаях сорбирующая нить располагается *над поверхностью* анализируемой жидкой фазы, а перемешивание ускоряет установление равновесия.
- Твёрдофазную микроэкстракцию из газовой фазы можно проводить над поверхностью любого материала (*Д*), а не только жидкости.

После завершения экстракции сорбированные вещества десорбируют путём термодесорбции и анализируют методом ГЖХ. Сорбция нитью позволяет использовать обычную систему ввода в газовый хроматограф, а единственной рекомендуемой модификацией является установка в испаритель цилиндрической стеклянной вставки (трубки), с внутренним диаметром, немного превышающим диаметр иглы. Однако объём образца, попадающего в хроматографическую колонку при таком способе извлечения, очень мал, что не всегда приемлемо.

При твёрдофазной микроэкстракции из жидкой фазы на полимерном носителе сорбируются как летучие, так и нелетучие вещества, а отделение летучих компонентов для анализа происходит на стадии термодесорбции. При твёрдофазной микроэкстракции из газовой фазы на полимерном носителе сорбируются *только* летучие вещества из исследуемого материала.

В настоящее время доступны устройства с разнообразными покрытиями, имеющими слой сорбирующего полимера толщиной 7-100  $\mu\text{м}$

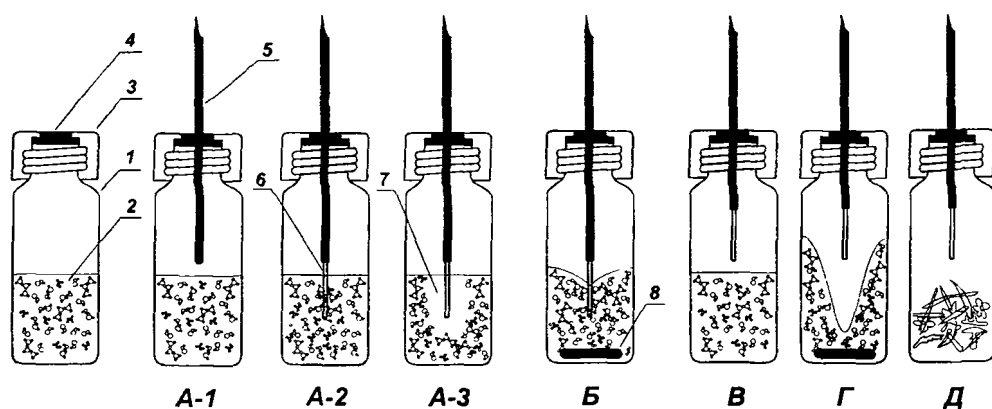


Рис. 1.12. Варианты твёрдофазной экстракции на тонкую нить: **А** — микроэкстракция из жидкой фазы без перемешивания; **Б** — микроэкстракция из жидкой фазы с перемешиванием; микроэкстракция из газовой фазы над анализируемым жидким материалом без перемешивания **В** и с перемешиванием **Г**; **Д** — микроэкстракция из газовой фазы над твёрдым материалом. Слянка **1** для проведения экстракции летучих веществ из анализируемого материала **2** снабжена завинчивающейся крышкой **3** с прокладкой (мембраной) **4**, через которую вводится игла шприца **5**, внутри которого располагается нить **6**, покрытая слоем сорбирующего материала. При проведении микроэкстракции без перемешивания или взбалтывания вокруг нити возникает обеднённая область **7**, в которой концентрация экстрагируемых компонентов ниже, чем в остальном объёме. Перемешивание на магнитной мешалке с использованием не сорбирующего якоря **8** устраняет этот эффект и ускоряет экстракцию (более подробные пояснения — в тексте на стр. 55).

и селективно удерживающими интересующие компоненты анализируемой пробы. Полимерный сорбент может быть просто иммобилизован на поверхности нити, а может быть химически привитым, может быть частично сшитым или полностью сшитым. Непривитые сорбенты устойчивы в водных растворах, но могут заметно набухать при использовании неполярных сред. Некоторые нанесённые полимерные материалы работают как *адсорбенты*, сорбируя извлекаемые вещества на своей поверхности, другие — преимущественно как *абсорбенты*, растворяя в себе вещества, экстрагируемые из образца: **полидиметилсилоксан** (привитый и непривитый к подложке, абсорбент) как неполярный материал пригоден для извлечения неполярных и малополярных веществ, **полидиметилсилоксан/дивинилбензол** (частично и полностью сшитый, адсорбент) подходит для многих полярных веществ, особенно — аминов, **полиакрилат** (частично сшитый, абсорбент) и **карбовакс/дивинилбензол** (частично и полностью сшитый, адсорбент)

— высокополярные покрытия, пригодные для полярных кислородсодержащих соединений, включая спирты, фенолы и летучие кислоты, **карбоксен/полидиметилсилоксан** (сшитый, адсорбент) лучше всего подходит для экстракции веществ с малым молекулярным весом ( $< 90$  а.е.м.). При изучении сложных смесей летучих веществ из растений природа сорбирующего материала сильно влияет на состав улавливаемых веществ [173].

Нити, покрытые адсорбентами, хорошо зарекомендовали себя при анализе следовых количеств веществ, однако имеют ограниченный линейный диапазон<sup>28</sup> Нити, покрытые абсорбентами, имеют более высокий порог детектирования, но значительно более широкий линейный диапазон.

Экстракцию можно проводить при разных температурах. При анализе растительных веществ и компонентов запахов пищевых продуктов и напитков твёрдофазную микроэкстракцию обычно проводят в течение 5–30 мин при температуре 25–65 °С с последующей термодесорбцией в течение 3–5 мин при температуре 250–290 °С.

Главной проблемой метода твёрдофазной микроэкстракции является проведение количественного анализа, поскольку удовлетворительная воспроизводимость может быть получена только при достижении состояния равновесия между анализируемой смесью и сорбентом. Для газовой фазы равновесие достигается обычно за 15–25 мин, для жидкой — намного дольше из-за медленной диффузии молекул через обедненный слой, возникающий вокруг нити. Хорошая воспроизводимость может быть достигнута также в случае предельно точного соблюдения временных, геометрических и температурных условий сорбции при твёрдофазной микроэкстракции, что на практике труднодостижимо. Перемешивание сильно сокращает время наступления равновесия.

### Сорбция на якорь магнитной мешалки

Одним из самых существенных ограничений твёрдофазной микроэкстракции является ограниченный концентрационный диапазон из-за малого объёма полимера, на котором происходит сорбция анализируемых веществ. Например, для нити толщиной 100  $\mu\text{м}$  объём сорбента (полидиметилсилоксана) составляет всего 0.6  $\mu\text{л}$ . Неоднократно предпринимались попытки увеличить ёмкость устройства, с помощью которого проводится сорбция компонентов.

<sup>28</sup> Из-за очень низкой естественной ёмкости, связанной с малым количеством адсорбента, в ходе экстракции образцов с относительно большим содержанием анализируемых веществ легко наступает *насыщение*, и интенсивность хроматографических пиков уже мало зависит от концентрации исследуемых веществ.

В простейшем варианте увеличения ёмкости используется стеклянный стержень, покрытый достаточно большим количеством (около 50 мг) полидиметилсилоксана и помещенный в верхней части сосуда с анализируемым материалом<sup>29</sup>. После выдерживания 30-60 мин (для достижения равновесия) стержень помещается в устройство для термодесорбции, соединенное с хромато-масс-спектрометром [174]. Однако такой метод не получил широкого распространения, а вместо него большую популярность завоевал приём, основанный на сорбции компонентов на поверхности якоря магнитной мешалки, покрытого слоем полимерного материала и способного сорбировать необходимые компоненты из анализируемого материала (рисунок 1.13). В оригинальной работе [175] описано использование якорьков магнитной мешалки длиной 10 или 40 мм, на которые нанесено соответственно 55 и 219  $\mu\text{л}$  полидиметилсилоксана. Якорь длиной 10 мм удобен для перемешивания анализируемых растворов объёмом 10-50 мл, в то время как якорь длиной 40 мм подходит для анализа растворов объёмом до 250 мл. В зависимости от объёма раствора и скорости перемешивания для достижения равновесия требуется 30-60 мин.

В случае экстракции якорем магнитной мешалки, в отличие от микроэкстракции нитью, из жидкости извлекается значительно большее количество вещества, что самым благоприятным образом сказывается на расширении линейного диапазона определяемых концентраций исследуемых веществ. В дополнение к этому за счёт эффективного концентрирования метод позволяет анализировать очень малые количества вещества (в сочетании с хромато-масс-спектрометрическим детектированием — при концентрации 0.1 нг/л и ниже).

Вместе с простотой и эффективностью метода сорбции якорем магнитной мешалки следует отметить и его ограничения, главное из которых состоит в необходимости использования дополнительного оборудования. Если микроэкстракция с использованием шприца с нитью внутри иглы позволяет использовать испаритель хроматографа в качестве простейшего термодесорбера, то при сорбции на якорю магнитной мешалки штатные системы ввода в газовый хроматограф не годятся, и

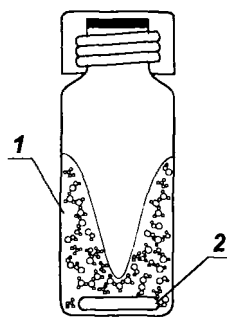


Рис. 1.13. Динамическая твердофазная экстракция — сорбция из раствора 1 при перемешивании с использованием якоря магнитной мешалки 2, покрытым слоем сорбирующего полимера.

<sup>29</sup> *англ.*: high capacity headspace sorptive extraction (HSSE)



требуются специальные термодесорберы, в которые помещается якорь мешалки после завершения сорбции и которые особым образом соединены с системой ввода в газовый хроматограф.

Применительно к анализу ароматических и лекарственных растений техника экстракции на якорь магнитной мешалки впервые охарактеризована в работе [176], где такой метод использован для пробоподготовки при исследовании как стандартных смесей высоколетучих соединений различной полярности (циклогексан, пропилацетат, гексаналь, 1-гексен-3-ол) так и некоторых ароматических и лекарственных растений: розмарина (*Rosmarinus officinalis* L.), шалфея (*Salvia officinalis* L.), тимьяна (*Thymus vulgaris* L.) и валерианы (*Valeriana officinalis* L.), а также определены коэффициенты распределения анализируемых компонентов, концентрационные факторы, охарактеризована воспроизводимость метода и минимальное количество вещества, которое может быть десорбировано<sup>30</sup>

### Сорбция на полимерную плёнку

Первоначально сбор летучих компонентов полимерной плёнкой был разработан как способ экстракции летучих выделений кожи человека [177]. Позже было показано, что метод может быть использован для исследования летучих веществ, продуцируемых многими живыми системами [178].

Метод основан на использовании тонкой гибкой полимерной плёнки из полидиметилсилоксана, которая либо контактирует непосредственно с анализируемой поверхностью (кожным покровом, листом растения, кожурой фруктов и т.п.), либо располагается на некотором расстоянии от этой поверхности (вариант head-space). Сорбированные кусочком плёнки вещества могут быть десорбированы либо нагреванием в термодесорбере, либо экстракцией органическим растворителем. Обычно используют кусочки плёнки толщиной 0.5 мм и размером 15×4 мм для последующей термодесорбции или 15×12 мм для экстракции органическим растворителем. Несколько кусочков могут быть размещены на различных частях исследуемого объекта для одновременного сравнительного изучения выделяемых поверхностью веществ.

### Динамическая твёрдофазная экстракция

В отличие от статической твёрдофазной экстракции, где сорбция происходит на поверхности (нити, якоря магнитной мешалки) до достижения

<sup>30</sup>Для устройств подобного рода существует определённое количество вещества, которое сорбируется необратимо, что необходимо учитывать при проведении анализов.

термодинамического равновесия, при динамической экстракции анализируемый образец прокачивается через специальную трубку, и сорбция анализируемых компонентов происходит либо на внутренней поверхности этой трубки (если поверхность покрыта слоем сорбента), либо на сорбенте (если трубка заполнена сорбентом) [172]. Динамическая твёрдофазная экстракция в некотором отношении напоминает хроматографию в том смысле, что подразумевается использование неподвижной фазы (сорбента) и подвижной фазы (исследуемого образца).

Типичный эксперимент по динамической экстракции выглядит следующим образом. Через термостатированную склянку с образцом прокачивают газ (например, азот), который затем пропускают через колонку с полимерным сорбентом для улавливания летучих веществ. Колонку помещают в термодесорбер и нагревают до 230–250°C для десорбции летучих компонентов, которые током инертного газа (обычно — гелия) переносятся в кварцевую ловушку, охлаждаемую жидким азотом. После окончания термодесорбции и сбора летучих веществ криоловушка быстро (в течение 1 мин) нагревается до 250°C и летучие вещества переносятся в газовый хроматограф.

Довольно широкое распространение получил вариант твёрдофазной экстракции в капиллярной трубке с нанесённым на внутреннюю поверхность слоем полимерного сорбента<sup>31</sup> [162]. Капиллярные ловушки представляют собой отрезок капилляра обычно длиной 0.50–5 м и внутренним диаметром 0.2–0.5 мм с толщиной слоя неподвижной фазы 10–15  $\mu\text{м}$ . Такая техника очень удобна для автоматизации анализа, поскольку процедуры экстракции, десорбции и ввода пробы в хроматограф могут быть выполнены последовательно с использованием серийного устройства для автоматического ввода пробы (*англ.*: autosampler) [163].

Другой вариант метода динамической твёрдофазной экстракции заключается в использовании шприца, снабжённого иглой, на внутреннюю поверхность которой нанесён слой полимерного сорбента: в оригинальной работе [179] это был просто отрезок (4 см длиной) стальной капиллярной колонки. Схема проведения экстракции летучих веществ из газовой фазы над пищевыми продуктами [180] показана на рисунке 1.14. Основой устройства является игла (50×0.8 мм с внутренним диаметром 0.53 мм), на внутреннюю стенку которой нанесен активированный уголь и полидиметилсилоксан. Склянку с анализируемым образцом плотно закрывают, термостатируют (35–50°C), внутрь склянки через крышку вводят иглу и с помощью шприца ёмк. 2.5 мл через иглоку втягивают и выпускают воздух из склянки со скоростью 50  $\mu\text{л/с}$ , повторяя эту процедуру 50 раз. После этого иглу помещают в термодесорбер и после

<sup>31</sup> *англ.*: open-tubular trapping

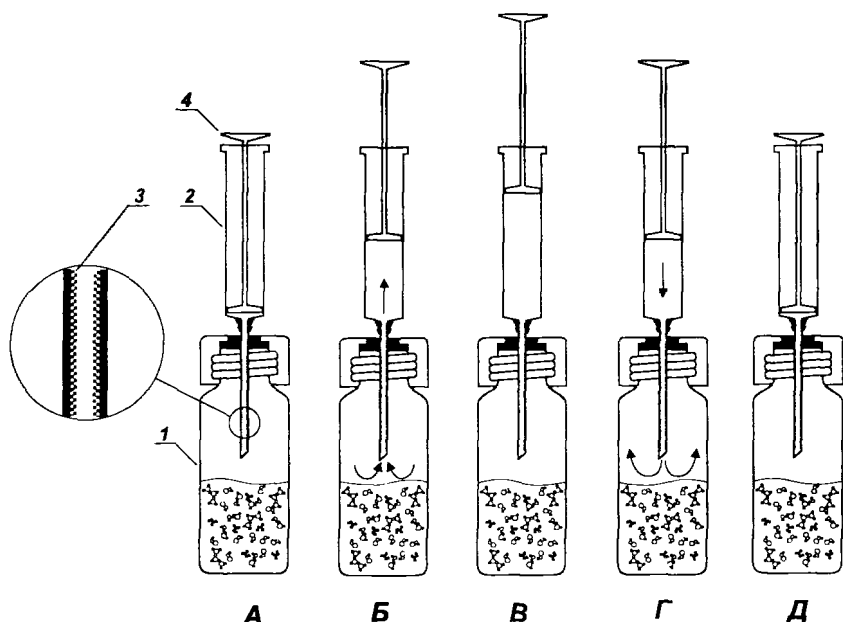


Рис. 1.14. Динамическая экстракция из газовой фазы над анализируемым жидким материалом

десорбции анализируют компоненты методом ГЖХ-МС.

Динамическая экстракция позволяет извлекать большее количество вещества, однако статическая экстракция часто даёт лучшие результаты при извлечении летучих веществ с большей молекулярной массой [181].

Твёрдофазная микроэкстракция в различных вариантах с успехом использована в анализе самых разных летучих веществ растительного происхождения и родственных соединений: образцов виноматериалов, имеющих неприятный «пробковый» запах за счет присутствия ничтожной примеси 2,4,6-трихлоранизола, появляющегося при отбеливании пробки [182, 183], летучих веществ из древесины дуба, используемой для выдержки вина [184], для установления аутентичности текилы по соотношениям изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в составе этилового спирта [185]. Показана эффективность различных вариантов твёрдофазной микроэкстракции в анализе ароматических [186] и лекарственных [176] растений, в том числе и для изучения энантиомерного состава отдельных компонентов [187, 188, 189], при определении душистых веществ во фруктовых соках [190], фруктах [44, 47], кофе [191, 25, 26], при исследовании пахучих веществ из риса [192], сахара [16], огурцов [193], оливкового [194] и сливочного [181] масел, экзотических фруктов [195], при исследовании концентрации жасмонатов, образующихся в листьях помидоров в результате стресса, вызванного повышенной концентрацией озона

на [196], для определения профилей летучих метаболитов грибов [197], при определении никотина в воздухе закрытых помещений [198] и сильнопахнущих веществ мусорных свалок [199].

### 1.6.7 Микроэкстракция горячей водой под давлением

При исследовании качества лекарственного сырья и его пригодности для использования в тех или иных целях необходимо определять содержание ряда летучих компонентов. Получение образцов эфирного масла методом гидродистилляции (или пародистилляции) сопряжено, как правило, со значительными временными затратами (несколько часов) и требует довольно большого расхода анализируемого материала (50-1000 грамм).

В последние годы разработана быстрая и эффективная процедура пробоподготовки, которая может быть использована для обработки твердых образцов и которая получила название *экстракция горячей водой под давлением*<sup>32</sup> [200, 201, 202]. В результате такой экстракции получается около 10 мл водного экстракта, который перед анализом методом ГЖХ должен быть каким-то образом сконцентрирован. Для этой цели можно использовать различные методы [203, 204, 205], но предпочтительней всего оказывается твёрдофазная микроэкстракция. Экстракция сырья и подготовка пробы для анализа проводится следующим образом [206]:

**Извлечение горячей водой под давлением с последующей твердофазной экстракцией.** Через экстракционный сосуд ёмк. 1.0 мл, содержащий 50 мг исследуемого сырья, пропускают в течение 5 мин поток воды (бидистиллят) со скоростью 1 мл/мин при температуре 160 °С и давлении 40 атм. Полученный водный экстракт охлаждают до комнатной температуры (25 °С). Во флакон для твердофазной микроэкстракции из газовой фазы ёмк. 8 мл помещают водный экстракт (2.0 мл) и якорь магнитной мешалки длиной 1 см. Твёрдофазную экстракцию проводят 15 мин стержнем, покрытым слоем полидиметилсилоксана (100  $\mu$ м), при 70 °С и скорости вращения 1100 оборотов в мин. После завершения экстракции стержень помещают в термодесорбер и высвободившиеся вещества анализируют методом ГЖХ-МС.

<sup>32</sup> *англ.*: pressurized hot water extraction (PHWE)

Такая процедура требует всего около 50 мг анализируемого образца растительного сырья, занимает около 20 мин и не требует использования каких-либо органических растворителей, а твёрдофазная микроэкстракция из газовой фазы обеспечивает извлечение из водного экстракта только летучих компонентов. Описанное сочетание процедур является удобным методом подготовки проб при анализе объектов окружающей среды, в биомедицинских исследованиях, при исследовании пищевых продуктов и растительных веществ [207, 208, 209, 210, 211].

### 1.6.8 Использование микроволнового излучения

Дополнительная обработка сырья микроволновым излучением позволяет несколько увеличить выходы исследуемых веществ после экстракции и улучшить воспроизводимость результатов, как было показано при экстракции монотерпеновых спиртов из молодого испанского вина [212] и при получении эфирного масла [213]. Гидродистилляция при нагревании в микроволновой печи<sup>33</sup> резко ускоряет процесс выделения эфирного масла, хотя несколько меняет его состав [214, 215], поскольку воздействие микроволнового излучения вызывает не просто нагрев массы, а ускоряет деструкцию исходной структуры материала и облегчает, таким образом, экстракцию содержащихся в них низкомолекулярных веществ. Гидродистилляция с одновременной экстракцией органическим растворителем (см. раздел 1.6.3 на стр. 49) также значительно ускоряется при использовании микроволнового излучения для нагрева<sup>34</sup>. Так, если обычная процедура требует нагрева в течение 3 час, то нагрев в микроволновой печи обеспечивает сокращение времени экстракции до 30 мин, однако получающиеся при этом образцы эфирного масла очень сильно различаются по составу [216].

<sup>33</sup> *англ.*: microwave-assisted hydrodistillation (MWHD)

<sup>34</sup> *англ.*: microwave assisted simultaneous distillation-solvent extraction (MW-SDE)

## Глава 2

# Капиллярная газо-жидкостная хроматография летучих веществ

Решающее значение в анализе летучих растительных веществ имеет газо-жидкостная хроматография с использованием капиллярных колонок. Поэтому в этой главе пойдёт речь главным образом о применении капиллярной ГЖХ. Существует множество книг на русском языке — справочников, руководств, учебных пособий — по капиллярной газо-жидкостной хроматографии, где отражены различные аспекты проблемы: теория хроматографии и инструментальное оформление [217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225], практические рекомендации [226], в том числе и по изготовлению колонок [227], количественному анализу хроматографическими методами [228], характеристике неподвижных фаз для газо-жидкостной хроматографии [229], применению метода для исследования состава углеводородов биогенного происхождения [230], подготовке образцов для газохроматографического анализа [231]. Поэтому мы приведём здесь лишь тот минимум сведений из области капиллярной газо-жидкостной хроматографии, который необходим для понимания обсуждаемых ниже особенностей анализа растительных веществ. Поскольку в русскоязычной научной литературе практически отсутствуют сведения об энантиоселективной газовой хроматографии летучих растительных веществ<sup>1</sup>, в Главе 3 более подробно будет рассмотрено применение хиральной газовой хроматографии. Применение хромато-масс-спектрометрии с использованием капиллярной газо-жидкостной хроматографии будет рассмотрено отдельно в Главе 4.

---

<sup>1</sup> В вышедшей в 1991 г. книге «Хроматографическое разделение энантиомеров» [232] едва ли найдётся более десятка строк, посвящённых разделению энантиомеров монотерпенов.

## 2.1 Общие сведения

### 2.1.1 Терминология

В области хроматографии существует набор специфических терминов и соответствующих обозначений, с полным перечнем которых можно ознакомиться в документах, изданных на английском [233] и русском [234] языках.

В литературе по изучению состава сложных смесей летучих веществ на капиллярных колонках широкое распространение получило сокращение ГХ (от слов Газовая Хроматография) (*англ*: GC = Gas Chromatography)<sup>2</sup>, наряду с сокращением ГЖХ (от слов Газо-Жидкостная Хроматография) (*англ*: GLC = Gas-Liquid Chromatography)<sup>3</sup>, причём первое сокращение чаще встречается в англоязычной литературе, а второе — в работах на русском языке. В основе современной капиллярной хроматографии лежит принцип *распределительной газо-жидкостной хроматографии* в системе, включающей подвижную газовую фазу и неподвижную жидкую фазу, нанесённую на внутреннюю поверхность капиллярной колонки. Вместе с тем, во многих работах и руководствах по капиллярной газо-жидкостной хроматографии отмечается, что современную капиллярную хроматографию следовало бы назвать газо-жидко-твёрдофазной хроматографией. Связано это с тем, что на многочисленных примерах показано, что заметное влияние на хроматографический процесс оказывает не только *адсорбция* и распределение компонентов между подвижной газовой фазой и неподвижной жидкой (полимерной) фазой, нанесённой на твёрдую подложку, но также и процессы *адсорбции* на поверхностях раздела газ-жидкость и жидкость-твёрдое.

Чтобы избежать двусмысленностей и путаницы с *адсорбционной газовой хроматографией* в системе газ-твёрдое, оговоримся сразу, что в ходе дальнейшего изложения мы будем использовать названия *газо-жидкостная хроматография* (ГЖХ) и *газовая хроматография* (ГХ), имея ввиду газо-жидко-твёрдофазную хроматографию на капиллярных колонках.

---

<sup>2</sup> Газовая хроматография — хроматографический метод, в котором подвижной фазой является газ (или пар).

<sup>3</sup> Газо-жидкостная хроматография — хроматографический метод, в котором подвижной фазой служит газ (или пар), а неподвижной — жидкость, нанесённая на твердый носитель (на пористый материал, помещаемый в колонку, или на стенки колонки).

## 2.1.2 О летучести веществ

Выполняя газо-хроматографические анализы природных веществ, всякий раз приходится решать вопрос, является ли анализируемая субстанция летучей или нет. Казалось бы, с чисто теоретической точки зрения вопроса вообще не существует: поскольку для любого органического вещества есть ненулевая вероятность найти молекулу в газовой фазе, то есть *над поверхностью* конденсированной фазы, значит совершенно нелетучих веществ нет, и все соединения в той или иной степени летучи, а если экспериментатор не может эти молекулы там обнаружить — то это лишь отражение несовершенства экспериментальной техники.

Химик-экспериментатор, занимающийся выделением и очисткой вещества, обычно классифицирует продукты как легко летучие, просто летучие, трудно летучие и нелетучие, однако чаще всего приходится сталкиваться с простым разграничением на летучие и нелетучие вещества. Как правило, когда экспериментатор характеризует вещества как летучие или нелетучие, он подразумевает, что летучее вещество, в отличие от нелетучего, в значительном количестве может переходить без разрушения молекул в газовую фазу, и такое вещество может быть подвергнуто возгонке или перегонке (простой, вакуумной или с водяным паром). Подобное определение летучести при кажущейся недостаточной строгости и некоторой условности представляется весьма полезным в практической работе. Вместе с тем, есть более строгое определение: в химической термодинамике *летучесть* (или *фугитивность*) определяется как функция температуры, давления и концентрации других компонентов смеси, используемая при записи значений химического потенциала веществ, имеющих измеримое давление пара. Однако и здесь есть некоторая неопределённость: если мы *можем* измерить давление пара, значит вычисляем летучесть вещества, если измерить не можем, значит полагаем летучесть равной нулю.

Исследователь, выполняющий газо-хроматографический эксперимент, решает вопрос с летучестью так: *летучее* вещество проходит через хроматографическую колонку, нелетучее — не проходит. Газовая хроматография позволяет анализировать вещества с молекулярной массой от 2 (молекулярный водород) до 1500, причём значение 1500 а.е.м. не является точной границей возможностей газовой хроматографии, однако рассматривается как некий верхний предел анализируемых масс. В рамках очерченного диапазона все вещества, пригодные для газо-хроматографического анализа, могут быть разделены на (1) газы, то есть чрезвычайно летучие вещества (*англ.*: permanent gases), (2) летучие вещества (молекулярная масса до  $\sim 200$ , *англ.*: volatile compounds) и (3) труднолетучие вещества (*англ.*: semi-volatile compounds) [235]. В



дальнейшем обсуждении, касаясь вопроса летучести тех или иных веществ или компонентов смесей, мы будем подразумевать именно такую классификацию.

### 2.1.3 Хроматографическое оборудование

Появившиеся в 1952 году первые результаты в области газо-жидкостной хроматографии вызвали огромное число исследований, и за короткое время были усовершенствованы конструкции важнейших узлов газового хроматографа, созданы чувствительные детекторы. Создание капиллярной хроматографии позволило значительно увеличить эффективность газохроматографического метода. Современный газовый хроматограф представляет собой управляемый компьютером аналитический робот, с помощью которого можно быстро решать самые сложные задачи. Подавляющее большинство выпускаемых в настоящее время хроматографов не являются узкоспециализированными инструментами, а напротив, представляют собой в значительной степени универсальные приборы, которые могут быть использованы в самых разных областях для изучения составов самых разнообразных по происхождению и составу смесей. Принципиальную схему газового хроматографа можно найти в упомянутых выше на стр. 65 учебных пособиях по газовой хроматографии, а устройство наиболее важных для капиллярной хроматографии узлов и агрегатов хроматографов в замечательном руководстве [220]. Особенности установки, настройки и эксплуатации хроматографов подробнейшим образом изложены в руководствах, которыми снабжаются серийные модели, и мы не будем здесь останавливаться на этих вопросах.

Для исследования летучих растительных веществ, как правило, не требуется производить какую-либо модификацию серийно выпускаемых хроматографов. Однако следует позаботиться о том, чтобы прибор был укомплектован необходимым набором капиллярных колонок для решения всех задуманных аналитических задач, а также подходящим детектором (или детекторами) и требуемыми расходными материалами и вспомогательными инструментами для выполнения всего комплекса работ.

#### Колонки и фазы

Колонка — основа хроматографического комплекса, в которой происходит разделение компонентов анализируемой смеси. Колонка для ГЖХ представляет собой трубку — прямую или свернутую кольцами, которая может быть изготовлена из различных материалов и может быть

полой или заполненной твёрдым носителем.

Для анализа эфирных масел и растительных экстрактов методом газо-жидкостной хроматографии в настоящее время используются практически исключительно капиллярные колонки, а набивные колонки из металла и стекла применяются только для препаративного и микро-препаративного разделения (см. раздел 2.7 на с. 106 и раздел 3.10 на с. 138).

Наиболее широкое распространение в аналитической ГЖХ в настоящее время приобрели кварцевые капиллярные колонки, представляющие собой тонкие, свёрнутые в кольца полые трубки из плавленного кварца длиной 10–100 м и имеющие внутренний диаметр 0.1–0.8 мм. На внутреннюю поверхность такого капилляра нанесен слой полимерного материала, выполняющего роль неподвижной жидкой фазы. Неподвижная жидкая фаза может свободно располагаться на внутренней поверхности капилляра, а может быть химически привита к ней. Полимерные молекулы могут быть дополнительно сшиты между собой с помощью тех или иных химических методов для увеличения прочности слоя неподвижной фазы.

Неподвижные фазы для ГЖХ характеризуют *полярностью*, которая отражает характер взаимодействия с компонентами анализируемых смесей. Различают *неполярные фазы*, *фазы средней полярности* и *полярные фазы*. К неполярным фазам относят полидиметилсилоксан и поли(5%-дифенил-95%-диметил)силоксан. К фазам средней полярности причисляют, например, поли(50%-фенил-50%-метил)силоксан и поли(50%-цианопропилметил, 50%-фенил)силоксан. К полярным фазам относят полиэтиленгликоль и фазы на его основе.

Все фазы проявляют ту или иную селективность в отношении различных компонентов подвергаемых разделению смесей. Одни фазы (неполярные) лучше подходят для разделения углеводородов и малополярных органических соединений. Другие фазы (среднеполярные и полярные) лучше использовать для разделения полярных органических соединений (спиртов, свободных кислот, фенолов). Таким образом, не существует универсальной фазы, которая позволила бы решать все задачи, возникающие при анализе сложных смесей органических веществ. Любая колонка позволяет успешно разделять одни группы соединений и малопригодна для разделения веществ других групп. В растительных экстрактах, полученных различными способами, среди летучих веществ чаще всего доминируют углеводороды и сравнительно малополярные органические вещества (простые и сложные эфиры, карбонильные соединения), поэтому для анализа такого рода смесей рекомендуется использовать колонки с неполярными и малополярными неподвижными фазами. Подавляющее число анализов компонентов эфирных масел и

растительных экстрактов разнообразного происхождения выполнено на малополярных полисилоксановых фазах, которые отличаются высокой термостабильностью и хорошей воспроизводимостью параметров удерживания компонентов (более подробно об этом на стр. 90). Вместе с тем, есть исследовательские группы, предпочитающие работать с полярными неподвижными фазами при анализе летучих растительных веществ [236, 237].

Особняком в ряду неподвижных фаз для газо-жидкостной хроматографии стоят так называемые хиральные фазы, используемые в энантиоселективной ГЖХ. О свойствах и использовании такого рода неподвижных фаз будет подробно рассказано в Главе 3.

## Детекторы

Разработано несколько десятков различных типов детекторов, с помощью которых регистрируют сигналы разделяемых компонентов в газо-жидкостной хроматографии. Физические принципы работы детекторов, их классификация, характеристики, методы калибровки и особенности эксплуатации подробно описаны в литературе [238, 239].

Детекторы различаются по чувствительности в отношении соединений различных групп, причём есть селективные детекторы, предназначенные для обнаружения одного класса соединений, а есть неселективные (универсальные). Для анализа летучих растительных веществ используют главным образом три типа универсальных детекторов:

- **пламенно-ионизационный детектор** имеет достаточно высокую чувствительность в отношении подавляющего числа обычных компонентов эфирных масел и растительных экстрактов и обладает очень широким линейным динамическим диапазоном ( $10^6$  —  $10^7$ ). Однако чувствительность пламенно-ионизационного детектора к разным соединениям не одинакова, поэтому для получения точных данных о количественном соотношении компонентов требуется использование корректирующих коэффициентов. Чувствительность детектора в сериях однотипных соединений приблизительно пропорциональна содержанию атомов углерода в молекулах вещества. Вместе с тем, пламенно-ионизационный детектор нечувствителен к ряду соединений (например: углекислый газ, закись азота, вода, муравьиная кислота, аммиак).
- **катарометр или детектор по теплопроводности** отличает *универсальность (малая разница в чувствительности по отношению к отдельным веществам), простота конструкции и связанная с*

этим простота эксплуатации, высокая линейность до высоких концентраций. Чувствительность катарометра обычно ниже, чем у пламенно-ионизационного детектора в 100–1000 раз.

- **масс-селективный детектор** представляет из себя по сути портативный масс-спектрометр, который включает в себя источник ионов для ионизации анализируемых соединений, масс-анализатор и детектор ионов, а результатом детектирования является масс-спектр анализируемого компонента. Масс-селективный детектор обладает высокой чувствительностью и универсальностью, позволяя анализировать практически любые группы органических соединений. Более подробно о масс-спектрометрическом детектировании будет сказано разделе 4.1.1 Главы 4.

В настоящее время пламенно-ионизационные детекторы и детекторы по теплопроводности (катарометры) используются в количественном анализе эфирных масел и растительных экстрактов, в то время как масс-селективный детектор широко используется в качественном анализе с помощью хромато-масс-спектрометрии, использование которой будет обсуждаться в Главе 4.

### Газ-носитель

В качестве подвижной фазы в ГЖХ можно использовать любой газ, инертный по отношению ко всем контактирующим с ним устройствам хроматографа и к компонентам анализируемой смеси. Однако в капиллярной ГЖХ используют только водород, гелий и азот. Хотя наилучшее качество разделения может быть достигнуто с использованием молекулярного азота в качестве газа-носителя, его редко используют в капиллярной ГЖХ из-за того, что высокоэффективное разделение возможно только при относительно низких скоростях потока газа, что приводит к большому увеличению продолжительности анализа по сравнению с водородом и гелием.

При выборе газа носителя следует обращать особое внимание на его чистоту. Примеси некоторых веществ, особенно — молекулярного кислорода, могут приводить к быстрому ухудшению качества хроматографической колонки (см. раздел 2.3.3 на стр. 84).

Согласно общему мнению, газ-носитель в условиях традиционной аналитической хроматографии выполняет только транспортные функции по отношению к хроматографируемым соединениям и не влияет на межфазное равновесие. На самом деле удерживание органических соединений в условиях капиллярной газовой хроматографии зависит от давления газа-носителя [240], а газ-носитель оказывает влияние на

относительные величины удерживания, и это означает, что величины относительного удерживания, строго говоря, не являются хроматографическими константами вещества. Обсуждение этой проблемы выходит за рамки данной книги, а потому отошлём Читателя к подробному обзору на эту тему [241].

## Выбор температурного режима

Температурный режим колонки в ходе газо-хроматографического эксперимента сказывается решающим образом на результат разделения. Анализ смесей чаще всего осуществляют либо в изотермическом режиме (то есть при постоянной температуре хроматографической колонки), либо в режиме так называемого линейного программирования температуры, при котором температура колонки монотонно возрастает в ходе хроматографического эксперимента с определённой скоростью в заданном диапазоне<sup>4</sup>

При выборе температурного режима разделения следует учитывать следующие обстоятельства:

- Чем ниже температура, тем выше коэффициент емкости колонки. С понижением температуры возрастает продолжительность пребывания компонента в неподвижной фазе, что позволяет более полно использовать ее селективность.
- Чем ниже температура, тем меньше скорость движения зоны компонента по хроматографической колонке и, следовательно, больше продолжительность анализа.
- В изотермическом режиме для характеристики удерживания компонентов и вычисления *индексов удерживания*<sup>5</sup> необходимо дополнительно измерять *мёртвое время колонки*<sup>6</sup>, чтобы определять *исправленные времена удерживания*<sup>7</sup>

---

<sup>4</sup> Иногда для анализа используют довольно сложные режимы программирования температуры, чередуя изотермические временные отрезки и отрезки повышения температуры с разными скоростями с целью достижения максимальной селективности. Подобные примеры можно найти в таблицах, приведённых в *Приложении Д*.

<sup>5</sup> Индексы удерживания будут далее подробно обсуждаться в разделе 2.3.2 на стр. 79.

<sup>6</sup> Мёртвое время колонки — время удерживания несорбирующегося вещества, то есть промежуток времени между вводом пробы в колонку и выходом из колонки вещества, которое не сорбируется в данных условиях.

<sup>7</sup> Исправленное время удерживания (или *приведённое время удерживания*) определяется как разница *абсолютного времени удерживания* компонента (то есть промежутка времени между вводом пробы и элюированием компонента) и мёртвого

- В изотермическом режиме исправленные времена удерживания гомологов возрастают экспоненциально с ростом числа атомов углерода в молекуле.
- В режиме линейного программирования температуры времена удерживания компонентов гомологического ряда увеличиваются линейно с увеличением температуры.
- В режиме линейного программирования температуры для вычисления индексов удерживания можно использовать неисправленные (абсолютные) времена удерживания компонентов.
- При изменении температуры меняется селективность неподвижной фазы, а значит может меняться порядок элюирования одних и тех же компонентов смеси при смене температурных режимов. Далее в разделе 2.3.3 на стр. 89 показаны примеры изменения селективности при смене режимов программирования температуры.

## 2.2 Количественный анализ

Выполнение количественного анализа методом газо-жидкостной хроматографии подразумевает (а) определение абсолютного содержания обнаруживаемых компонентов в анализируемой пробе, (б) определение соотношения компонентов анализируемой смеси.

Использование современных программных средств сбора и обработки газо-хроматографической информации очень часто создаёт иллюзию чрезвычайной лёгкости и простоты количественного анализа: в результате автоматического или ручного интегрирования формируется файл отчёта, содержащий список компонентов (пиков) с указанием процентного содержания в смеси. Однако между результатами вычислений на основании площадей хроматографических пиков и реальным процентным содержанием компонентов может быть мало общего.

### 2.2.1 Определение абсолютного содержания компонентов

Хроматограмма смеси веществ представляет собой ряд пиков, причем площадь пиков *должна быть пропорциональна количеству вещества*<sup>8</sup>

времени колонки. Об эволюции понятия *исправленный объём удерживания* в газовой хроматографии см. обзор [242]

<sup>8</sup> Для любого детектора существует *линейный динамический диапазон*, внутри которого соблюдается линейная зависимость сигнала от концентрации. Линейный

Если такое условие соблюдается, то точные количественные измерения проводят *методом абсолютной калибровки*, который заключается в том, что для каждого компонента смеси получают калибровочный график зависимости площади пика от количества введенного в колонку вещества. Очевидно, что для построения калибровочных графиков необходимо иметь в наличии чистые образцы всех компонентов анализируемой смеси. При анализе смесей природных соединений метод абсолютной калибровки практически никогда не применим для анализа содержания всех компонентов, за исключением случаев количественного определения выбранных веществ (как, например, при анализе особых ароматических веществ в винах [243]) или случаев анализа однотипных образцов, состоящих из ограниченного набора широко распространенных и легко доступных веществ (например, образцов производимых в промышленных масштабах эфирных масел, компонентный состав которых заранее известен).

Для определения содержания отдельных компонентов сложной смеси можно использовать *метод внутреннего стандарта*. Этот метод состоит в добавлении к исследуемой смеси точно отмеренного количества какого-либо вещества-стандарта, которое само отсутствует в анализируемой смеси и которое дает пик на хроматограмме в области, где оно не перекрывается с компонентами смеси. При анализе этим методом также проводят калибровку для смесей вещества-стандарта с каждым из определяемых компонентов. Для применения *метода внутреннего стандарта* помимо вещества-стандарта необходимо также иметь чистые вещества, которые присутствуют в анализируемой смеси. Примером такого метода количественных измерений может быть определение содержания стероидов в пищевых маслах [244].

### 2.2.2 Определение микрокомпонентов

При анализе пищевых продуктов, при определении качества некоторых эфирных масел и их происхождения большое значение имеет детекция компонентов, присутствующих в анализируемых образцах в исчезающе малом количестве. Для таких компонентов не только количественные оценки их содержания, но и само обнаружение веществ становится затруднительным из-за ограниченного линейного динамического диапа-

---

динамический диапазон ограничен снизу минимальной концентрацией (порогом детектора, который определяется как концентрация, дающая сигнал интенсивностью, равной удвоенной амплитуде шума), а сверху — концентрацией, при которой отклонение от линейности составляет 3%. Величина линейного диапазона — это соотношение максимальной и минимальной концентраций. В современных приборах линейный динамический диапазон достигает, к примеру, величины  $10^7$  для пламенно-ионизационного детектора.

зона применяемых детекторов. Одним из способов решения проблемы является использование дополнительного селективного детектора, с помощью которого можно обнаружить требуемые компоненты. Так поступают, например, при обнаружении с использованием хемолюминесцентного детектора малых количеств важных серусодержащих соединений, играющих важную роль в формировании специфического запаха некоторых тропических фруктов [245]. Другой вариант решения проблемы заключается в использовании обонятельных способностей человека, поскольку человеческий нос обладает фантастической чувствительностью по отношению к некоторым веществам. В качестве примера можно привести работу [246], в которой дана оценка относительной значимости отдельных компонентов в формировании запаха апельсинового масла при сравнении результатов детектирования пламенно-ионизационным детектором и экспертной оценкой запаха разделяемых компонентов (ольфактометрии<sup>9</sup>).

### 2.2.3 Определение соотношения компонентов

Если смешать 3 вещества в соотношении 1:1:1 по весу, то каково будет соотношение площадей соответствующих пиков на хроматограмме? Хотелось бы, чтобы соотношение было 1:1:1, но на практике оно почти никогда не достигается. Проблема в том, что все детекторы обладают той или иной *селективностью*. Другими словами, детекторы обладают неодинаковой чувствительностью к разным веществам, и одно и то же количество вещества вызывает разный по величине отклик детектора.

При анализе сложных многокомпонентных смесей природных веществ наиболее широко используется *метод внутренней нормировки*, в основе которого лежит предположение, что отклик детектора на компоненты анализируемой смеси приблизительно одинаков, и поэтому площади пиков пропорциональны содержанию соответствующих компонентов в анализируемой смеси. Такое предположение является достаточно хорошим приближением при анализе смесей, состоящих из химически близко родственных компонентов, при использовании легких газов (водород, гелий) в качестве газов-носителей и применении неселективных детекторов, предпочтительней — катарометра. Абсолютно необходимым условием использования метода внутренней нормировки является регистрация *всех без исключения* компонентов анализируемой смеси, и для каждого компонента содержание в смеси из  $n$  компонентов определяется по формуле:

---

<sup>9</sup>Об ольфактометрическом детектировании будет сказано подробнее в разделе 3.9 Главы 3 на стр. 134



$$c_i = 100 \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (2.1)$$

где  $c_i$  — содержание в смеси компонента  $i$  (в %),  $S_i$  — площадь пика компонента  $i$

Ошибки количественного измерения *методом внутренней нормировки* тем больше, чем больше разница в чувствительности детектора по отношению к разным компонентам смеси. Исправить эти ошибки можно, вводя калибровочные коэффициенты для компонентов смеси. С учетом поправочных коэффициентов содержание каждого компонента определяется так:

$$c_i = 100 \frac{k_i S_i}{\sum_{i=1}^n k_i S_i} \quad (2.2)$$

где  $c_i$  — содержание в смеси компонента  $i$  (в %),  $S_i$  — площадь пика компонента  $i$ ,  $k_i$  — калибровочный коэффициент,  $n$  — число компонентов смеси

Чаще используют так называемые *поправочные коэффициенты*, которые представляют собой калибровочные коэффициенты, отнесенные к калибровочному коэффициенту вещества, выбранного в качестве стандарта. Различают *мольные*, *массовые* и *объемные* поправочные коэффициенты (= коэффициенты чувствительности).

При выполнении количественных измерений всегда требуется оценить воспроизводимость получающихся результатов и их погрешность, поэтому не следует забывать про статистическую обработку результатов измерений и вычислений для определения средних значений, погрешностей и доверительных интервалов для получаемых величин.

## 2.2.4 Источники ошибок

Несмотря на то, что капиллярная газо-жидкостная хроматография является признанным методом количественного анализа, точные количественные измерения требуют соблюдения ряда условий. Перечислим ниже причины появления ошибок при выполнении количественного анализа методом ГЖХ:

- **Ошибки из-за делителя потока в системе ввода пробы.** Делитель потока должен обеспечить *линейность* — то есть линейную зависимость интенсивности сигнала системы от концентрации

или количества введённого вещества. Линейность в данном случае подразумевает: (1) относительные интенсивности пиков, полученные при вводе пробы с делением потока, должны быть идентичны интенсивностям пиков, полученных без деления потока; (2) площадь пика компонента смеси должна быть пропорциональна концентрации этого компонента; (3) площадь пика должна быть пропорциональна объёму введенной пробы; (4) площадь пика должна быть обратно пропорциональна коэффициенту деления потока.

- **Потеря части образца за счёт необратимой адсорбции, химического взаимодействия с компонентами неподвижной фазы или термодеструкции в испарителе или в ходе хроматографического разделения.**
- **Ошибки за счёт нестабильной работы системы управления.** Интенсивность выходного сигнала может зависеть от точности контроля температуры испарителя, колонки и детектора, а также контроля давления и потока газа-носителя. В случае нарушений в температурных режимах и системе подачи газа возможно искажение результатов.
- **Ошибки детектирующей системы (1) при выходе за границы линейного динамического диапазона детектора и (2) при проявлении селективности (в данном случае — повышенной чувствительности к определённым компонентам анализируемой смеси).**
- **Ошибки, возникающие при оцифровке сигнала детектора.** Сигнал от пламенно-ионизационного детектора или катарометра является аналоговым и требует преобразования в цифровую форму. Искажение информации об интегральной интенсивности сигнала может происходить либо по причине недостаточного динамического диапазона аналого-цифрового преобразователя (когда анализируются малоинтенсивные пики на фоне очень интенсивных), либо недостаточной частоты, с которой осуществляется выборка данных. В последнем случае ошибка тем больше, чем меньше частота выборки и меньше ширина хроматографического пика.
- **Ошибки при применении калибровочных (поправочных) коэффициентов** возникают тогда, когда к анализируемым в определённых условиях компонентам применяются коэффициенты, полученные с использованием детекторов иной конструкции — пусть даже того же самого типа.

## 2.3 Качественный анализ: идентификация

Определение состава растительных экстрактов, и эфирных масел в том числе, является, как правило, очень сложной задачей из-за того, что анализируемая смесь состоит из многих компонентов, имеющих различную химическую природу. В результате газо-хроматографического эксперимента исследуемая смесь разделяется на компоненты, и в идеальном случае каждый компонент характеризуется определённым временем удерживания. Изучаемая смесь может содержать как уже известные, так и ещё неизвестные вещества. Таким образом, качественный анализ складывается из двух составляющих: опознание (идентификация) известных компонентов и установление строения молекул новых веществ.

### 2.3.1 Идентификация известных компонентов

Исследование смеси методом ГЖХ позволяет идентифицировать отдельные компоненты за счёт того, что в условиях ГЖХ *разные вещества ведут себя по-разному*: хроматографические зоны компонентов движутся по колонке *с разной скоростью*. Получаемые в результате хроматографические характеристики вещества являются основой для его идентификации.

Ограничения метода ГЖХ при идентификации компонентов связаны с тем, что (1) хроматографические характеристики вещества не являются уникальными: два и более компонентов анализируемой смеси в данных хроматографических условиях могут иметь в точности совпадающие характеристики, (2) хроматографические характеристики вещества зависят от многих параметров хроматографического анализа, а потому зачастую не могут быть в точности воспроизведены.

Повысить надёжность идентификации можно разными способами: получить дополнительные характеристики вещества, как хроматографические (параметры удерживания вещества в других условиях, параметры удерживания его простейших производных), так и нехроматографические (физико-химические свойства, спектральные данные). Подробнее об этом будет сказано в разделе 2.5 на с. 95.

Идентификация компонентов при качественном анализе смесей хроматографическими методами осуществляется несколькими способами: по стандартным веществам (эталонам), по относительному удерживаемому объёму и по зависимости объёма удерживания (или времени удерживания) от температуры кипения вещества и температуры колонки, по индексам удерживания.

В анализе сложных смесей природных веществ эталоны доступны

далеко не всегда (более того, практически невозможно иметь в наличии многие сотни эталонных веществ, часто встречающиеся при анализе летучих веществ растений), а для многих веществ, часто встречающихся среди летучих выделений растений, не известны температуры кипения. Поэтому наибольшее практическое значение имеют индексы удерживания.

Идентификация по индексам удерживания — универсальный и перспективный способ идентификации, обладающий высокой точностью и достаточно хорошей воспроизводимостью.

### 2.3.2 Индексы удерживания

*Удерживание* является одной из основных хроматографических характеристик вещества в ходе хроматографического анализа. Удерживание характеризует замедление движение зоны хроматографируемого вещества по колонке в сравнении с подвижной фазой, в случае газовой хроматографии — по сравнению с газом-носителем. О физико-химических основах удерживания в газо-жидкостной хроматографии можно почитать подробнее в обзорной статье [247].

При анализе методом газо-жидкостной хроматографии важнейшей характеристикой веществ являются индексы удерживания<sup>10</sup>, которые выражают в системе координат, задаваемой реперными *n*-алканами. Индексы удерживания для гомологического ряда *n*-алканов определяют как  $RI_n = 100n$ , где *n* — число атомов углерода в молекуле алкана. Таким образом, *n*-гексан  $C_6H_{14}$  имеет индекс удерживания  $RI_6 = 600$ , *n*-гептан  $C_7H_{16}$  — индекс  $RI_7 = 700$  и т.д. Таким образом, ряд *n*-алканов образует шкалу индексов, а индексы анализируемых соединений — это мера относительного удерживания вещества в системе координат, задаваемой рядом нормальных алканов. Индексы удерживания вычисляются по формуле:

$$RI_x = RI_n + 100k \frac{f(t_x) - f(t_n)}{f(t_{n+k}) - f(t_n)} \quad (2.3)$$

где  $t_x$  — время удерживания исследуемого вещества, а  $t_n$  и  $t_{n+k}$  — времена удерживания ближайших реперных *n*-алканов с числом атомов углерода соответственно *n* и *n* + *k*, причем обычно  $t_n < t_x < t_{n+k}$ .

<sup>10</sup> В англоязычной литературе для обозначения индексов удерживания обычно используют сокращение RI от слов **R**etention **I**ndex, а в русскоязычной — ИУ (**И**ндекс **У**держивания).

Техника вычисления индексов удерживания различна при хроматографировании в изотермическом режиме и в режиме линейного программирования температуры, что связано с различным видом интерполирующей функции  $f(t)$ .

## Индексы удерживания Ковача

Индексы удерживания для изотермического режима носят название *индексов удерживания Ковача (индексы Ковача)* [248] и получаются путем логарифмической интерполяции так называемых *исправленных времен удерживания*<sup>11</sup>:

$$I_x = I_n + 100k \frac{\lg t'_{Rx} - \lg t'_{Rn}}{\lg t'_{R(n+k)} - \lg t'_{Rn}} \quad (2.4)$$

где  $I_n = 100n$  — индекс удерживания  $n$ -алкана, содержащего в молекуле  $n$  атомов углерода,  $t'_R$  — приведенные времена удерживания компонентов, а переменные  $x$ ,  $n$  и  $k$  имеют такой же смысл, как и для формулы (2.3) на стр. 79

Необходимость логарифмической интерполяции в условиях изотермической газовой хроматографии обусловлено экспоненциальным увеличением исправленных времен удерживания с ростом числа атомов углерода в молекулах гомологов.

Главным преимуществом использования индексов Ковача является их высокая межлабораторная воспроизводимость по причине независимости от некоторых инструментальных переменных, таких как, к примеру, объемная скорость потока. Индексы удерживания для изотермического режима зависят от температуры [249] и типа неподвижной фазы и являются основой для идентификации веществ в газо-жидкостной хроматографии. Однако при вычислении индексов Ковача требуется измерять исправленные времена удерживания, что порой вызывает экспериментальные трудности. Описаны попытки вычислений индексов Ковача на основе неисправленных времен удерживания [250].

<sup>11</sup> Приведённое (или исправленное) время удерживания  $t'_R$  определяется как  $t'_R = t_R - t_m$ , где  $t_R$  — абсолютное время удерживания исследуемого компонента, а  $t_m$  — мёртвое время колонки, то есть время выхода несорбирующегося в данных условиях компонента.

### Линейные индексы удерживания

В условиях *линейного программирования температуры*<sup>12</sup> времена удерживания гомологов увеличиваются линейно с увеличением числа атомов углерода в молекулах, поэтому становится возможным использовать линейную интерполяцию и *абсолютные* времена удерживания. Индексы удерживания в условиях линейного программирования температуры называют *линейными индексами удерживания*, которые вычисляются проще, чем индексы Ковача [251]:

$$J_x = J_n + 100k \frac{t_{Rx} - t_{Rn}}{t_{R(n+k)} - t_{Rn}} \quad (2.5)$$

где  $J_n$  —  $100n$  — индекс удерживания  $n$ -алкана, содержащего в молекуле  $n$  атомов углерода,  $t_R$  — абсолютные времена удерживания компонентов, а переменные  $x$ ,  $n$  и  $k$  имеют такой же смысл, как и для формулы (2.3) на стр. 79

Линейные индексы удерживания в настоящее время очень широко используются в идентификации летучих компонентов растительных экстрактов, а границы их применимости показаны специальными исследованиями [252]. Индексы удерживания, вычисленные на основании экспериментов в режиме линейного программирования температуры зависят от профиля программирования температуры. Ниже на стр. 89 будут приведены примеры зависимости величин индексов удерживания от температурного режима колонки. Элюирование различных гомологических серий не является линейным в условиях программирования температуры, причём отклонение от линейности тем существенней, чем больше скорость программирования температуры. Отклонения от линейности больше для серий полярных соединений, чем для  $n$ -алканов, что предопределяет выбор  $n$ -алканов в качестве внутреннего стандарта [253].

Описана также система линейно-логарифмических индексов удерживания, применимая как в изотермических условиях, так и в режимах программирования температуры [254, 255, 256], в рамках которой учитываются как приведенные, так и абсолютные времена удерживания.

### Другие системы индексов и пересчёт значений

Подавляющее большинство публикуемых в мировой научной литературе массивов данных по индексам удерживания получены не в оди-

<sup>12</sup>Линейным программированием температуры называют такой режим хроматографирования, при котором температура колонки в ходе анализа повышается с постоянной скоростью, например 2°/мин, 10°/мин и т.д.

наковых условиях, поэтому возникает проблема сопоставления газохроматографических индексов удерживания, полученных на колонках с разными стационарными фазами, в разных температурных режимах, при разных скоростях потока газа-носителя и т.п. Подобная проблема существует и в отношении сопоставления получаемых характеристик с данными, содержащимися в стандартных библиотеках.

Изотермические индексы Ковача и индексы удерживания, полученные в режиме программирования температуры, **несоизмеримы и непропорциональны**, поэтому следует с очень большой осторожностью использовать приведенные в литературе данные. Особенности индексов удерживания, получаемых в режиме программирования температуры, и связь этих индексов с термодинамическими параметрами компонентов обсуждаются в обзоре [257].

Существуют разные подходы к вычислениям (предсказаниям) значений индексов удерживания при линейном программировании температуры на основе индексов Ковача [258]. На основе результатов исследований, выполненных сотнями ученых на протяжении более 40 лет, создана система перерасчетов индексов удерживания, позволяющая проводить перерасчеты как в пределах одной фазы (рассчитывать индексы на основе одной температуры для другой температуры анализа), так и в пределах одной температуры (то есть рассчитывать значения индекса для одной фазы по значению индекса на другой фазе) [259].

В работе [260] на примере исследования состава эфирного масла *Citrus longa* L. показана возможность решения проблемы сопоставления экспериментальных индексов с индексами, полученными в стандартных условиях. Суть метода заключается в использовании условий *pseudo-Sadtler* и состоит в следующем: (1) регистрируется хроматограмма исследуемой смеси, содержащей известные и неизвестные компоненты, с добавлением смеси *n*-алканов в качестве внутреннего стандарта и вычисляются индексы удерживания компонентов; (2) варьируют условия хроматографирования (режим программирования температуры, скорость потока газа-носителя), каждый раз вычисляют индексы удерживания известных компонентов и методом наименьших квадратов рассчитывают отклонения полученных значений от библиотечных данных; (3) определяют условия — так называемые условия *pseudo-Sadtler*, при которых набор индексов удерживания известных компонентов наилучшим образом согласуется с данными из библиотеки Sadtler [261]; (4) для найденных условий *pseudo-Sadtler*, рассчитывают индексы для неидентифицированных (неизвестных) компонентов и получают «стандартные» значения индексов для этих компонентов.

Существуют другие системы индексов удерживания, например, для полихлорированных бифенилов [262, 263, 264], или система индексов Ли

для полициклических ароматических соединений, в последнем случае разработан специальный алгоритм для сопоставления индексов Ковача и индексов Ли [265].

### Предсказание значений индексов

Индексы удерживания по природе своей являются экспериментальной характеристикой, получаемой в ходе газо-хроматографического анализа, однако большой интерес представляет предсказание (расчёт) значений индексов на основе каких-либо физико-химических характеристик вещества.

Уже давно предпринимались попытки — в той или иной степени успешные — идентификации органических соединений по индексам удерживания изомерных веществ с учётом инкрементов, рассчитываемых на основании структурных различий [266]. Сформулирован принцип структурной аналогии при расчете газо-хроматографических индексов удерживания по физико-химическим константам органических соединений [267]. Газо-хроматографические индексы удерживания органических соединений можно вычислять по температурам кипения структурных аналогов [268]. Новые методы расчёта газо-хроматографических индексов удерживания с применением линейно-логарифмических корреляционных уравнений, методов молекулярной динамики и принципов структурной аналогии обсуждаются в работе [256]. В ряду химически однотипных соединений удерживание веществ может быть рассчитано на основании пространственного строения молекул анализируемых соединений [269].

#### 2.3.3 Точность в определении индексов удерживания

Индексы удерживания Ковача и индексы удерживания для линейного программирования температуры характеризуются высокой межлабораторной воспроизводимостью. Вместе с тем, при проведении анализов необходимо постоянно помнить о том, что индексы удерживания характеризуют не столько сами анализируемые компоненты как таковые, сколько *поведение компонентов в определенных условиях*.

Как уже говорилось выше, экспериментально определяемые значения газо-хроматографических индексов удерживания зависят от типа неподвижной фазы, температурного режима хроматографической колонки, природы и давления газа-носителя. На удерживание вещества оказывает влияние адсорбция на поверхности раздела фаз [270] и относительное содержание определяемых соединений и стандартов, относительно которых проводится определение [271]. Покажем примеры того,



как индексы удерживания в реальных экспериментах могут отклоняться от табличных значений.

### Состояние колонки

Поскольку подавляющее большинство неподвижных фаз для капиллярной газо-жидкостной хроматографии летучих растительных веществ представляют собой полимеры, их свойства зависят от способа и условий получения полимерного материала. Поэтому нет ничего удивительного в том, что одни и те же типы фаз, поступающие от разных производителей, могут несколько отличаться по своим свойствам, причём воспроизводимость результатов, полученных на неполярных и малополярных фазах, в целом выше, чем на полярных. Известно, к примеру, что удерживание на колонках с полиэтиленгликолем зависит от плотности неподвижной фазы, которая зависит от молекулярного веса и молекулярно-массового распределения полимера [272]. Поскольку существует большое число различных марок полиэтиленгликоля, отличающихся свойствами, этим, по-видимому, и объясняется плохая воспроизводимость значений индексов на полиэтиленгликольных фазах. Что касается неполярных и малополярных фаз, то в настоящее время фирмы-производители достигли большой стабильности в качестве изготовления соответствующих полимеров, и однотипные колонки, выпускаемые одним и тем же производителем, обладают практически идеальными свойствами в плане воспроизводимости индексов удерживания.

Очевидно, что любая колонка имеет конечное время жизни, и наступает момент, когда колонка становится непригодной для использования. Качество колонки меняется, как правило, не одномоментно, и «порча» колонки в той или иной степени растянута во времени.

В процессе эксплуатации свойства хроматографической колонки меняются из-за того, что (1) длительное пребывание при высокой температуре приводит к медленному разрушению органического вещества стационарной фазы; (2) разрушение ускоряется, если в хроматографическую колонку по тем или иным причинам попадают микроколичества кислорода из воздуха; (3) компоненты анализируемых смесей могут не быть абсолютно инертными в отношении стационарной фазы и, вступая при высокой температуре в химические реакции с неподвижной фазой, меняют её свойства; (4) в колонке могут постепенно накапливаться нелетучие компоненты, которые либо попадают в колонку в качестве примесей в анализируемом образце, либо образуются в колонке в результате взаимодействия (полимеризации, конденсации) компонентов анализируемых смесей; такие нелетучие продукты постепенно распределяются по колонке (чему способствует высокая температура и постоянный по-

ток газа-носителя), растворяясь в органическом веществе стационарной фазы, и, таким образом, не приводя к деструкции фазы, изменяют ее хроматографические свойства.

Как правило, чем дольше эксплуатируется колонка, тем больше её свойства отклоняются от начальных.

В некоторых случаях колонку, качество разделения на которой ухудшилось в результате длительного использования, можно регенерировать. Для этого известно два метода: (1) обратная продувка и (2) промывка органическим растворителем. Обратная продувка — это кондиционирование колонки в потоке газа-носителя, движущегося в обратном направлении (то есть от конца колонки к её началу). Промывка органическим растворителем применима тогда, когда неподвижная фаза либо химически привита к внутренней поверхности капиллярной колонки, либо является сшитой фазой (*англ.*: cross-linked), полученной обработкой нанесенной фазы инициаторами — свободными радикалами или ионизирующим излучением. Если фаза не пришита к поверхности колонки, то при промывке органическим растворителем она просто смывается.

При работе без делителя потока и при прямом вводе пробы в колонку постепенно может происходить вытеснение неподвижной фазы из начального участка колонки. В начальном участке колонки могут оседать и накапливаться нелетучие вещества. В таких случаях можно несколько укоротить колонку, отрезав испорченную часть (несколько десятков сантиметров), что при обычной длине в 30 м незначительно скажется на общей эффективности. Необходимо помнить, что после укорочения колонки времена выхода компонентов несколько уменьшатся.

При бережном отношении колонка может работать довольно долго, практически не меняя свойств. В качестве иллюстрации приведём пример из собственной практики. Анализ одного и того же образца эфирного масла *Artemisia santolinifolia* Turcz. ex. Bess. проводили на колонке НР-5ms (30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм, программирование температуры от 50 до 240 °С со скоростью 4 град в мин). Две контрольных записи были проведены 29 декабря 2002 г и 25 августа 2004 г. В промежутке между ними колонка интенсивно эксплуатировалась в режиме анализа смесей природных веществ, полученных из растительного сырья перегонкой с паром, и анализируемые образцы практически не содержали нелетучих примесей. За полтора года эксплуатации абсолютные времена удерживания увеличились на 0.06-0.08 мин, что соответствует 4-5 единицам в шкале индексов Ковача, однако селективность колонки изменилась значительно меньше. Так, запись с добавлением внутреннего стандарта — смеси *n*-алканов (как описано в

разделе 5.2.1 на стр. 226) показала, что для моно- и сесквитерпеновых углеводов, простых и сложных эфиров изменения индексов составили  $\Delta J = 0 \div +0.5$ , для моно- и сесквитерпеновых кетонов и спиртов —  $\Delta J = -0.5 \div +1.1$ .

В приводимых в литературе данных об индексах удерживания, как правило, присутствуют паспортные данные колонки (материал, размеры, характер и количество стационарной фазы и т.д.), однако никогда не приводятся сведения о «свежести» используемой хроматографической колонки, то есть сведения (хотя бы косвенные) о её текущем состоянии.

### Определение качества колонки

Оценить качество хроматографической колонки можно по величине  $g$ -фактора,<sup>13</sup> вычисляемого на основе относительных индексов удерживания шести компонентов тестовой смеси. Значение  $g$ -фактора зависит от типа стационарной фазы и её состояния. Первоначально  $g$ -фактор был предложен для характеристики набивных колонок с двумя типами неподвижных фаз — неполярных фаз типа SE-30 и полярных фаз типа Carbowax 20M [273, 274, 275], однако позже было показано [276], что эта величина пригодна также и для характеристики капиллярных колонок и может быть применена для оценки неподвижной фазы любого типа. Используемая тестовая смесь из лимонена, линалоола, линалилацетата, ацетофенона, нафталина и коричневого спирта известна в англоязычной литературе как *NC mixture* (= *Netherlands Committee mixture*). На величину  $g$ -фактора не влияют такие параметры хроматографической системы как скорость потока газа-носителя, начальная температура, скорость программирования температуры, начальная и конечная температура колонки. Вместе с тем, значение  $g$ -фактора будет со временем уменьшаться по мере выноса стационарной фазы из колонки с газом-носителем и увеличиваться в результате модификации неподвижной фазы за счёт окисления. Таким образом,  $g$ -фактор является хорошим индикатором состояния колонки. Методика определения  $g$ -фактора для колонки с неполярной и полярной фазами дана в *Приложении Б* на стр. 787. Для получения воспроизводимых данных при анализе эфирных масел тестирование хроматографической колонки с вычислением  $g$ -фактора рекомендуется проводить регулярно [276]. Приведенная методика положена в основу стандартизированной проце-

<sup>13</sup> В оригинальной работе [273] и более поздних англоязычных исследованиях, выполненных со ссылкой на неё, используется выражение « $g$ -pack value», отражающее то обстоятельство, что первоначально речь шла об оценке качества заполнения набивной колонки. Поскольку впоследствии использование этой величины было распространено на капиллярные колонки, чтобы избежать двусмысленности в дальнейшем мы будем называть этот параметр  $g$ -фактором колонки

дуры, рекомендуемой для получения «отпечатков пальцев» образцов эфирных масел [277].

Важно отметить, что понимается под хорошей воспроизводимостью индексов удерживания. В соответствии с рекомендациями [276], параметры хроматографической системы, включающей колонку с неполярной фазой (полидиметилсилоксан), могут считаться удовлетворительными, если значения индексов удерживания компонентов эталонной смеси составляют 1018–1028 для лимонена, 1030–1044 для ацетофенона, 1082–1090 для линалоола, 1151–1175 для нафталина, 1240–1244 для линалилацетата и 1271–1283 для коричневого спирта. Другими словами, — и это крайне важно запомнить, делая сравнения собственных и литературных данных — значения индексов удерживания, полученные в разных лабораториях в одинаковых условиях на однотипных колонках, могут различаться на 10–20 единиц!

### Соотношение компонентов анализируемой смеси

В практической работе часто возникает необходимость анализировать сложные смеси, в которых концентрации анализируемых компонентов могут различаться на порядки. Из-за аппаратных ограничений, связанных с конечным динамическим диапазоном любого детектора и всегда ограниченной ёмкостью хроматографической колонки, часто невозможно одновременно получить информацию о самых интенсивных и самых малоинтенсивных пиках. Если нет возможности каким-нибудь образом сконцентрировать примеси, то приходится иметь дело с образцом как таковым и анализировать минорные компоненты в режиме перегрузки колонки, чтобы получить достаточно интенсивные пики примесей. В таких случаях возникает ряд проблем.

В таблице 2.2 приведены индексы удерживания, полученные для образцов разной концентрации, приготовленных из одной и той же искусственной смеси веществ. В колонке *B* даны индексы удерживания компонентов для анализа, выполненного в *стандартном* варианте, обычно используемом нами для рутинного анализа эфирных масел. Как видно из приведённых данных, при уменьшении концентрации анализируемой смеси в 5 раз (колонка *A*), индексы удерживания меняются незначительно, однако при увеличении концентрации в 3 раза становится заметным рост значений *J*. Примечательно, что наименьшее увеличение значений *J* обнаруживается для компонентов с наименьшим содержанием в смеси. Связано это с тем, что увеличение величин *J* с ростом концентрации анализируемого раствора обусловлено, главным образом, искажением формы пиков.

Поскольку любая колонка имеет конечную ёмкость, при некотором значении концентрации анализируемого раствора колонка начинает работать в режиме перегрузки, что приводит к характерному искажению формы пиков, причём более сильному искажению подвергаются самые интенсивные пики. На рис. 2.1 показаны пики из одной и той же хроматограммы, записанной с образца, содержащего 75 компонентов с общей концентрацией 23 мг/мл. Видно, что перегрузка колонки приводит к характерному искажению (размывание переднего фронта) не всех пиков, а только наиболее интенсивных из них, а пики минорных компонентов имеют практически идеальную форму. Поэтому при автоматическом вычислении индексов удерживания по вершинам (максимумам) хроматографических пиков индексы компонентов 4 и 5 будут определены правильно, а индексы компонентов 1–3 окажутся увеличенными по сравнению с табличными значениями. Подобная ситуация возникает тогда, когда требуется провести идентификацию минорных компонентов, содержание которых недостаточно для получения качественных масс-спектров при записи в *стандартном* варианте, и приходится либо увеличивать концентрацию анализируемого раствора, либо увеличивать объём вводимой пробы<sup>14</sup> Как видим, перегрузка колонки не вызыва-

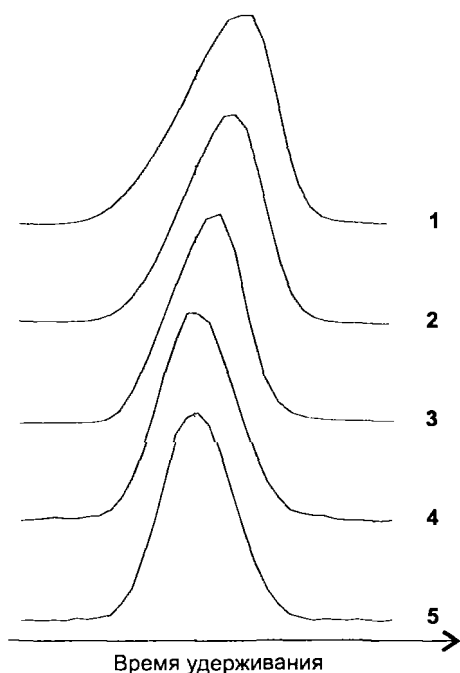


Рис. 2.1. Искажение формы хроматографического пика в режиме перегрузки колонки в зависимости от содержания компонента. 1 — (*Z*)-неролидол (6.0%); 2 — дегидролиналоол (2.7%); 3 — фурфуриловый спирт (1.5%); 4 — борнилацетат (0.2%); 5 — дигидролиналоол (0.1%) (См. пояснения в тексте на стр. 88).

<sup>14</sup> Перегрузка колонки обусловлена избыточным количеством анализируемого вещества, вводимого в колонку, поэтому практически одинаковый эффект в плане искажения хроматографических пиков возникает как при увеличении концентрации исследуемого раствора, так и при увеличении объёма вводимой пробы одной и той же концентрации. Однако более предпочтительным является увеличение концентрации раствора (если это возможно), а не простое увеличение объёма пробы, поскольку при большей концентрации образца полное количество вещества, проходящего через колонку (включая растворитель), будет меньшим.

ет заметных искажений формы хроматографических пиков минорных компонентов, однако при этом возникает иной неприятный эффект, который следует учитывать. В колонке *D* таблицы 2.2 приведены значения индексов удерживания смеси, в которую добавлен борнилацетат, и запись выполнена в условиях перегрузки колонки. В выбранных условиях сильно искажается только пик борнилацетата, но остальные пики ведут себя по-разному: для пиков, элюирующихся в пределах 2-ух минут *перед* пиком борнеола, наблюдается увеличение индексов удерживания на 1-2 единицы без их существенного искажения, в то время как пики, элюирующиеся после борнилацетата (и даже непосредственно *за* борнилацетатом) имеют нормальные значения *J*. Добавка к смеси бензилбензоата, который элюируется позже всех компонентов, заметно влияет только на положение пика оплопанона (колонка *E* в таблице 2.2).

Таким образом, в условиях перегрузки колонки при наличии доминирующего компонента не только искажаются (в сторону увеличения) значения индекса удерживания этого компонента, но и несколько увеличиваются индексы минорных компонентов, элюирующихся непосредственно *перед* этим доминирующим компонентом.

В некоторых руководствах рекомендуют в анализируемую смесь добавлять *n*-октан ( $C_8H_{18}$ ) и *n*-эйкозан ( $C_{20}H_{42}$ ) в качестве внутреннего стандарта для коррекции времени удерживания [4]. Легко понять, что описанные выше эффекты можно обнаружить и внести соответствующие коррективы в индексы удерживания при идентификации компонентов только при условии использования внутренних стандартов в виде серии алканов  $C_8$  —  $C_{20}$ , а не только крайних членов ряда.

### Режим программирования температуры

Индексы удерживания довольно сильно зависят от температурного режима, даже если анализ проводят на одной и той же колонке. В таблице 2.1 приведены индексы удерживания, полученные для искусственной смеси соединений, встречающихся в составе эфирных масел. Анализы выполняли на одной и той же *новой* колонке НР-5ms с добавлением внутреннего стандарта — смеси *n*-алканов, как описано в разделе 5.2.1 на стр. 226. Как видно из таблицы, для некоторых компонентов (например, для дегидролиналоола, линалоола, цитронеллола, тимола) величины индексов удерживания изменяются мало, в то время как для других соединений (для палюстрола, цедрола, ледола) значения индексов удерживания увеличиваются на 30 единиц и более при переходе от «медленного» к «быстрому» режиму программирования температуры.

Различная температурная зависимость индексов удерживания разных компонентов приводит к тому, что в разных условиях регистрации

хроматограмм порядок элюирования компонентов с мало различающимися индексами удерживания может изменяться. В качестве иллюстрации на рисунке 2.2 приведены фрагменты хроматограмм, полученных в разных условиях. Очевидно, при анализе очень сложных по составу эфирных масел и экстрактов вряд ли можно подобрать такой режим программирования температуры, который был бы оптимальным для разделения *всех* компонентов.

*Из приведенных данных с очевидностью следует, что при сравнении индексов удерживания анализируемых компонентов необходимо с большой осторожностью относиться к публикуемым таблицам индексов при отсутствии сведений о режимах программирования температуры.*

Таким образом, несмотря на то, что индексы удерживания получили широкое распространение как универсальные газо-хроматографические характеристики веществ, в практической работе требуется величайшая осторожность при их использовании. Хотя индексы удерживания имеют достаточно высокую межлабораторную воспроизводимость, в силу приведённых выше причин индексам удерживания свойственен «естественный» разброс их величин. Для стандартных неполярных неподвижных фаз ряда полидиметилсилоксанов межлабораторная воспроизводимость индексов большинства соединений разных групп характеризуется стандартным отклонением 5-10, полярных фаз типа полиэтиленгликолей — величиной 10-25 единиц [256].

Исключить фактор недостаточной межлабораторной воспроизводимости можно созданием собственной библиотеки (базы) индексов удерживания, и тогда проблема межлабораторной воспроизводимости превратится в проблему «внутрилабораторной» воспроизводимости, а решение этой проблемы не представляет такой серьёзной трудности.

## 2.4 Как ускорить анализ

Практически любая хроматографическая колонка характеризуется некоторым достаточно узким диапазоном скоростей потока газа-носителя, при которых достигается максимальная эффективность колонки. Такой оптимальный диапазон определяет продолжительность хроматографического анализа, и выход за пределы этого диапазона с целью сокращения времени анализа приводит к снижению эффективности. Другими словами, простое увеличение линейной скорости потока газа-носителя для данной колонки не даёт ускорения анализа без потери качества разделения. Существенно сократить продолжительность анализа можно при использовании колонок с очень маленьким внутренним диаметром.

Таблица 2.1. Изменение индексов удерживания компонентов эфирных масел в зависимости от температурного режима хроматографирования <sup>a,b</sup>

	<i>J</i>	$\Delta J$				
	2° в мин	3° в мин	4° в мин	5° в мин	6° в мин	10° в мин
фурфуриловый спирт	848.1	1.2	2.0	2.7	3.2	4.9
бензиловый спирт	1030.2	1.6	2.1	3.0	3.5	5.3
дегидролиналоол	1089.7	0.6	0.2	0.2	0.2	0.0
линалоол	1099.0	0.9	0.8	1.0	1.2	1.7
$\alpha$ -фенхол	1108.8	2.6	3.8	5.1	6.2	9.8
фенилэтиловый спирт	1109.3	2.2	2.8	3.9	5.0	7.3
борнеол	1159.9	3.1	4.9	6.7	8.1	12.6
ментол	1168.5	2.2	3.6	4.9	5.9	9.0
$\alpha$ -терпинеол	1186.4	2.3	3.7	5.1	6.0	9.5
нерол	1226.8	1.2	1.7	2.5	2.5	4.7
цитронеллол	1228.4	0.3	0.2	0.6	1.3	1.6
гераниол	1254.2	0.5	0.7	1.1	1.1	2.2
( <i>E</i> )-коричный альдегид	1264.5	2.9	4.7	6.6	7.9	12.4
борнилацетат	1282.4	2.3	4.0	5.4	6.5	10.4
тимол	1292.7	-0.1	-0.5	-0.1	-0.4	0.5
перилловый спирт	1294.5	2.1	3.5	5.1	6.2	9.5
карвакрол	1301.1	0.5	0.4	1.0	0.9	2.7
( <i>E</i> )-коричный спирт	1301.2	2.5	3.5	5.0	5.7	9.6
эвгенол	1354.0	2.5	3.8	5.2	6.3	9.9
( <i>Z</i> )-неролидол	1532.5	1.5	2.5	3.4	4.1	6.5
пальострол	1558.4	4.6	11.1	14.7	18.0	27.6
( <i>E</i> )-неролидол	1562.4	1.5	2.8	3.7	4.5	6.8
цедрол	1589.9	7.0	12.8	17.8	21.8	33.3
ледол	1594.0	5.9	11.0	14.7	18.1	28.9
$\delta$ -кадинол	1639.8	4.6	8.2	11.3	13.8	21.4
эпи- $\alpha$ -бизаболол	1678.9	3.6	6.2	8.5	10.5	15.7
$\alpha$ -бизаболол	1681.3	3.4	5.9	8.1	9.9	15.2
оплопанон	1728.9	6.2	10.7	14.3	17.6	27.3

*Примечания:*

<sup>a</sup> колонка HP-5ms (Agilent 19091S-433) 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм, газ-носитель гелий, скорость потока — 1 мл/мин, объем пробы — 1 мкл, делитель потока 100:1, температура испарителя 280°C. Программирование температуры от 50 до 240°C со скоростями 2, 3, 4, 5, 6 или 10°/мин

<sup>b</sup> Приведены индексы удерживания *J* для нагревания со скоростью 2°/мин и изменения индексов удерживания  $\Delta J$  при увеличении скорости нагрева колонки, где  $\Delta J = J(X^\circ) - J(2^\circ)$ .



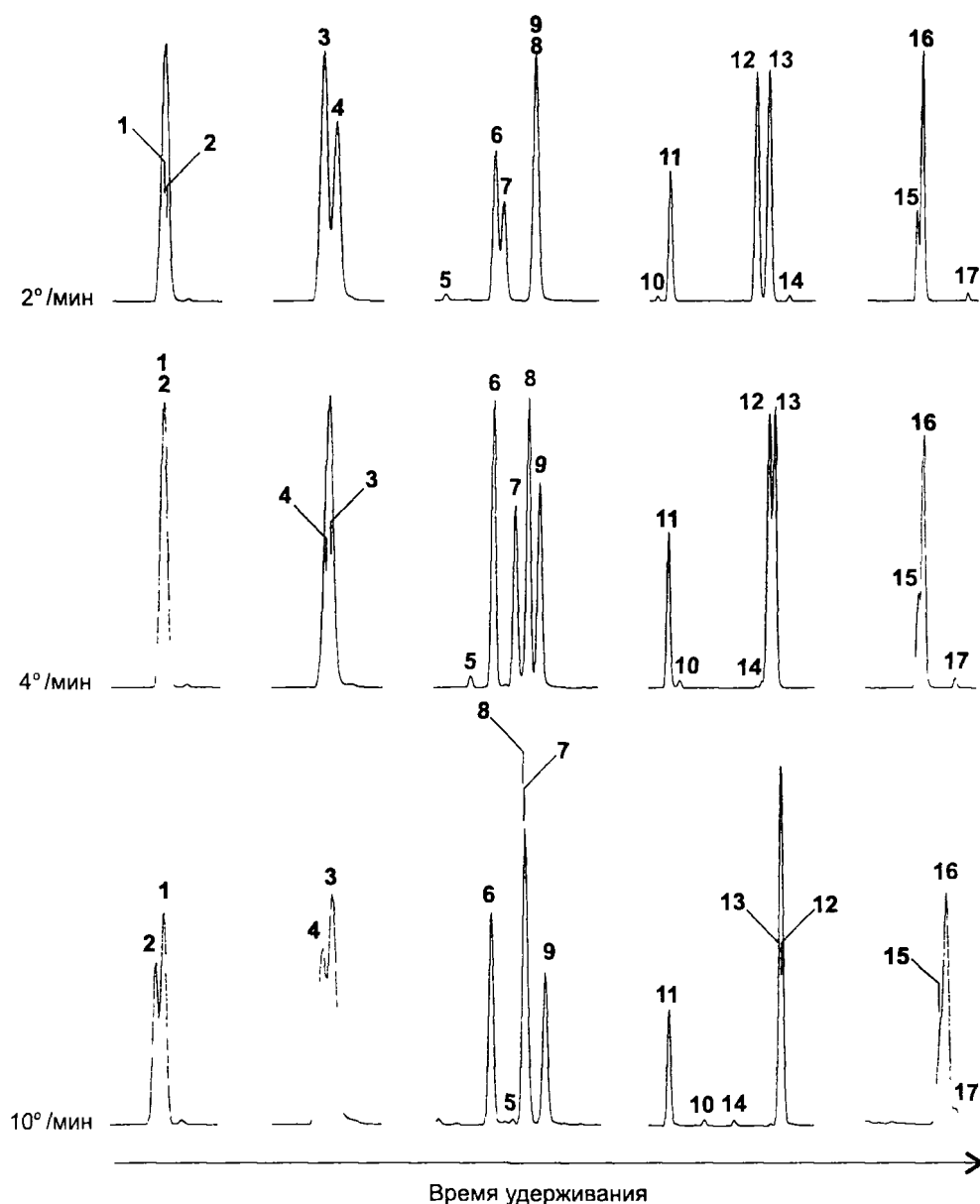


Рис. 2.2. Изменение величин индексов удерживания с температурой. Фрагменты хроматограмм смеси окисленных производных (колонка НР-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм), подъём температуры от 50 до 240 °С со скоростями 2°/мин, 4°/мин и 10°/мин). Цифрами обозначены пики соединений: 1 —  $\alpha$ -фенхол, 2 — фенилэтиловый спирт, 3 — нерол, 4 — цитронеллол, 5 — борнилацетат, 6 — тимол, 7 — перилловый спирт, 8 — карвакрол, 9 — (*E*)-коричный спирт, 10 — палюстрол, 11 — (*E*)-неролидол, 12 — цедрол, 13 — ледол, 14 — *n*-гексадекан, 15 — *эпи*- $\alpha$ -бизаболол, 16 —  $\alpha$ -бизаболол, 17 — *n*-гептадекан. См. пояснения в тексте в разделе 4.3.3 на стр. 165

Таблица 2.2. Изменение индексов удерживания компонентов эфирных масел в зависимости от концентрации <sup>a,b,c</sup>

	$\Delta J$	$J$	$\Delta J$		
	A	B	C	D	E
фурфуриловый спирт*	-0.1	850.1	0.5	0.0	0.0
бензиловый спирт	-0.1	1032.3	1.2	0.3	0.3
дегидролиналоол	0.2	1089.9	0.8	0.3	0.3
линалоол	0.2	1099.8	0.8	0.3	0.4
фенилэтиловый спирт	0.0	1112.1	1.6	0.6	0.5
$\alpha$ -фенхол	0.1	1112.6	0.9	0.2	0.5
борнеол	0.0	1164.8	0.8	0.4	0.2
ментол	0.0	1172.1	0.7	0.3	0.2
$\alpha$ -терпинеол	0.0	1190.1	0.6	0.3	0.2
нерол	-0.2	1228.5	1.1	0.9	0.3
цитронеллол	-0.2	1228.6	1.1	1.3	0.3
гераниол	-0.1	1254.9	1.0	2.1	0.2
борнилацетат	0.1	1286.4	1.0	4.3	-0.1
тимол	0.0	1292.2	1.2	0.3	0.4
перилловый спирт	-0.1	1298.0	1.3	0.5	0.3
карвакрол	-0.2	1301.5	1.9	0.3	0.4
( <i>E</i> )-коричный спирт	-0.4	1304.7	2.2	0.4	0.4
эвгенол	0.0	1357.8	0.9	0.1	0.1
( <i>Z</i> )-неролидол	-0.3	1535.0	0.8	0.1	0.2
( <i>E</i> )-неролидол	-0.2	1565.2	0.6	0.0	0.1
$\alpha$ -цедрол	-0.5	1602.7	1.0	0.3	0.3
ледол	-0.3	1605.0	0.7	-0.1	0.1
$\delta$ -кадинол	0.1	1648.0	0.7	0.3	0.3
<i>эпи</i> - $\alpha$ -бизаболол*	0.1	1685.1	0.4	0.1	0.3
$\alpha$ -бизаболол	-0.1	1687.2	0.7	0.3	0.2
оплопанон	-0.4	1739.6	1.0	0.2	1.3

Примечания:

<sup>a</sup> Колонка HP-5ms (Agilent 19091S-433) 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм) температура 50-240 °C (4°/мин); газ-носитель – гелий, скорость потока — 1 мл/мин, объём пробы — 1 мкл, делитель потока 100:1, температура испарителя 280 °C.

<sup>b</sup> Приведены индексы удерживания  $J$  для пробы с концентрацией 7.5 мг/мл (5 мг смеси *равных количеств* веществ + 0.6 мл ацетона) (колонка B) и изменения индексов удерживания  $\Delta J$  при изменении концентрации вводимой пробы, где  $\Delta J = J(X \text{ мг/мл}) - J(7.5 \text{ мг/мл})$ : 1.5 мг/мл (колонка A), 22.5 мг/мл (колонка C), 7.5 мг смеси + 15 мг борнилацетата/мл (колонка D), 7.5 мг смеси + 15 мг бензилбензоата/мл (колонка E, для бензилбензоата  $J = 1775.9$ ).

<sup>c</sup> Звездочкой (\*) отмечены соединения, концентрация которых в смеси в 2 раза ниже, чем остальных компонентов.

В настоящее время работы в направлении увеличения скорости анализа развиваются в двух направлениях: по пути создания (1) поликапиллярных колонок и (2) сверхтонких монокапиллярных колонок.

### 2.4.1 Поликапиллярная хроматография

Из-за технических сложностей, возникающих при создании многоканальных трубок (поликапиллярного каркаса) с абсолютно одинаковым сечением капилляров большой длины, в настоящее время длина поликапиллярных колонок не превышает, как правило, 1 метра. Однако и такой длины вполне достаточно для того, чтобы достичь нового качества хроматографического эксперимента. Современная поликапиллярная колонка длиной 22 см, состоящая из 1200 капилляров внутренним диаметром 0.036 мм демонстрирует удельную эффективность не менее 18000 теоретических тарелок на 1 м и скорость разделения более 600 теоретических тарелок в секунду [278].

В плане изучения летучих растительных веществ поликапиллярная хроматография была бы полезной при серийном анализе большого количества схожих образцов, когда достаточно продолжительное время «обычного» анализа становится лимитирующим фактором. Однако пока поликапиллярная хроматография не нашла применения в этой области, а ускорение анализа достигается за счет использования капиллярных колонок с малым внутренним диаметром.

### 2.4.2 Хроматография на тонких капиллярных колонках

В некоторых случаях при анализе не очень сложных смесей природных соединений, содержащей до 30 компонентов, скорость анализа можно заметно повысить использованием коротких (5 м длиной) капиллярных колонок обычного диаметра (0.25–0.32 мм) [279]. Пониженная эффективность короткой колонки компенсируется подбором стационарной фазы, обладающей достаточной селективностью для разделения всех компонентов смеси. Таким способом продолжительность анализа может быть снижена до 4–5 мин при использовании короткой колонки против обычных 50–70 мин при использовании обычной капиллярной колонки длиной 25 м.

В случае капиллярных колонок ширина оптимального диапазона скоростей потока газа-носителя сильно зависит от внутреннего диаметра капилляра: чем меньше диаметр, тем шире диапазон. Описано сверхбыстрое газо-хроматографическое разделение эфирных масел, взятых

в качестве тестовых смесей (масла ромашки, мяты, розмарина и шалфея) на тонких и коротких капиллярных колонках [280, 281]. Так, если анализ на обычных капиллярных колонках длиной 25 м и внутренним диаметром 0.25 мм требует 20–60 мин, то анализ на колонке длиной 5 м с внутренним диаметром 0.1 мм занимает от 40 секунд до 2 мин при скоростях нагрева до 1200°/мин.

Радикальное уменьшение диаметра канала капиллярной колонки до 0.03–0.05 мм обеспечивает очень высокую скорость разделения. Однако уменьшение внутреннего диаметра приводит к уменьшению количества неподвижной фазы в колонке и, как следствие этого, — к снижению ёмкости колонки и необходимости работать с исчезающе малыми пробами, определение которых лежит на границе чувствительности современных систем детектирования. Проблема чувствительности решается двояко: (а) путём создания пучка параллельных колонок малого диаметра, работающих как единое целое, — так называемой поликапиллярной колонки и (б) совершенствование систем детектирования.

## 2.5 Как повысить надёжность идентификации

Как уже говорилось выше в разделе 2.3, индексы удерживания — основа для идентификации компонентов методом ГЖХ — характеризуются в том числе и «естественным» разбросом значений. Поэтому довольно часто возникает вопрос, а на сколько надёжно проведена идентификация? Особенно актуален этот вопрос при анализе сложных смесей летучих веществ из растений, поскольку такие смеси содержат, как правило, множество пар веществ (близко родственные вещества и пространственные изомеры), имеющих очень близкие хроматографические характеристики.

В идеале надёжно идентифицировать какой-либо компонент смеси можно, если получить для этого компонента набор характеристичных молекулярных спектров (ИК, ЯМР, УФ и т.д.). Однако такое возможно в настоящее время только при условии препаративного (или микропрепаративного) выделения исследуемого вещества из анализируемой смеси. При исследовании сложных смесей природных веществ выполнить это для каждого компонента смеси практически невозможно. Вместе с тем, повысить надёжность идентификации можно и без трудоёмкого препаративного разделения, если получить для «спорных» компонентов дополнительные характеристики, которыми могут служить: (а) хроматографические характеристики компонента, полученные в других условиях (на других колонках, в других режимах и т.п.), (б) хромато-

графические параметры простейших производных, как правило, О-ацильных производных гидроксилсодержащих соединений, (в) другие аналитические характеристики вещества (коэффициенты распределения между парами несмешивающихся друг с другом растворителей), (г) некоторые спектральные характеристики.

### 2.5.1 Применение колонок другой полярности

Хорошим способом решения многих проблем, связанных с повышением надёжности идентификации, является параллельный анализ на 2-ух колонках разной полярности. Однако на практике при хромато-масс-спектрометрических исследованиях летучих растительных веществ такое встречается не часто, чему есть несколько причин. Во-первых, смена колонок на хромато-масс-спектрометре — хотя не такое уж и трудное, но всё-таки весьма хлопотное дело, а держать два хромато-масс-спектрометра, оснащённых разными колонками для целей параллельного анализа растительных веществ, не многие могут себе позволить. Во-вторых, работа одновременно с двумя фазами разной полярности требует создания и поддержки 2-ух библиотек с хромато-масс-спектрометрическими данными. Поэтому чаще всего исследователь выбирает себе в качестве основной колонку какого-то одного типа, а колонку с фазой другой полярности использует эпизодически для идентификации «проблемных» компонентов.

Индексы удерживания на стандартных полярных фазах из-за их худшей воспроизводимости находят меньшее применение для идентификации органических соединений и компонентов эфирных масел в том числе. Поэтому большинство исследователей используют в качестве основной колонку с неполярной или малополярной фазой ряда полисилоксанов. Проблемы получения воспроизводимых «отпечатков пальцев» эфирных масел с использованием капиллярной газо-жидкостной хроматографии на неполярных стационарных фазах обсуждается в работе [276]. Однако есть исследователи, предпочитающие именно полярные фазы [236, 237].

При использовании колонки с неполярной фазой в качестве основной бывает полезным некоторые анализы повторять на колонке с фазой другой полярности. Во-первых, данные, полученные на двух колонках *разной полярности, позволяют более надёжно провести идентификацию*. Во-вторых, с помощью фазы другой полярности бывает легко решить проблемы, возникающие при анализе сложных смесей в случае наложения друг на друга пиков двух или нескольких компонентов. В качестве примера можно привести определение соотношения лимонена и  $\beta$ -фелландрена. На рисунке 2.3 показаны хроматограммы, получен-

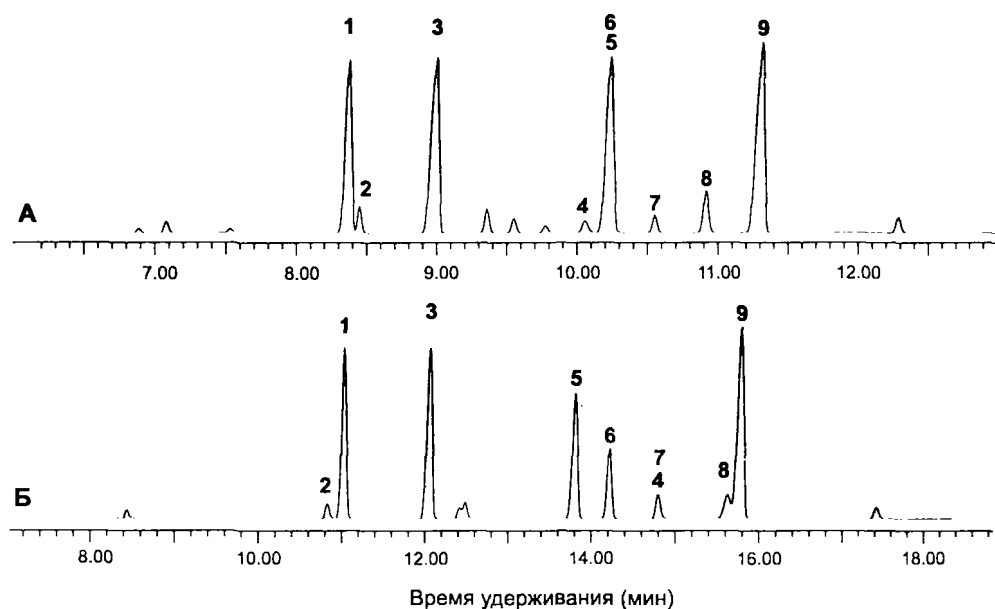


Рис. 2.3. Фрагмент хроматограмм монотерпеновых углеводородов из эфирного масла *Seseli buchtormense* (Fischer ex Sprengel) W Koch: **А** — колонка HP-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (неполярная фаза, 0.25 мкм), температура 50–240 °C (4°/мин); **Б** — колонка DB-1701 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 14%-цианопропилфенилполисилоксан (фаза средней полярности, 0.25 мкм), температура 50–220 °C (2°/мин). Цифрами обозначены пики соединений: **1** — сабинен, **2** —  $\beta$ -пинен, **3** —  $\beta$ -мирцен, **4** — *n*-цимол, **5** — лимонен, **6** —  $\beta$ -фелландрен, **7** — *цис*- $\beta$ -оцимен, **8** — *транс*- $\beta$ -оцимен, **9** —  $\gamma$ -терпинен

ные на колонках с разными фазами. На колонке с неполярной фазой (хроматограмма **А**) не удаётся разделить лимонен и  $\beta$ -фелландрен, однако эти компоненты хорошо делятся на колонке с полярной фазой (хроматограмма **Б**). Заметим, что полярная фаза также не является универсальной: на полярной фазе не удаётся разрешить пики *n*-цимола и *цис*- $\beta$ -оцимена, которые хорошо разделяются на неполярной фазе.

## 2.5.2 Получение производных

При анализе смесей, в которых присутствуют гидроксилсодержащие соединения типа спиртов и фенолов, весьма полезным оказывается получение простейших производных — сложных эфиров низших карбоновых кислот. Терпеновые спирты и их сложные эфиры зачастую присутствуют совместно в различных природных источниках, поэтому при обнаружении какого-либо терпенового спирта следует обратить внима-

ние на области хроматограммы, в которых должны находиться соответствующие сложные эфиры. И наоборот, при обнаружении сложных эфиров почти всегда в анализируемой смеси можно найти соответствующие им спирты. Ранее такая рекомендация формулировалась в отношении спиртов и их ацетатов [282], однако все сказанное справедливо и для других сложных эфиров — производных муравьиной, пропионовой, масляной и валериановой кислот. Хотя, справедливости ради, следует признать, что ацетаты терпеновых спиртов встречаются чаще других сложных эфиров.

Ниже приводятся прописи получения сложных эфиров — формиатов, ацетатов, пропионатов, бутиратов и валератов. Все описанные методики опробованы в нашей лаборатории как на смесях спиртов при получении стандартных смесей сложных эфиров для составления библиотеки хромато-масс-спектрометрических данных, так и при анализе цельных эфирных масел или отдельных фракций при расшифровке состава сложных природных смесей и установления составов искусственных композиций.

### Получение ацетатов спиртов

(1) **Ацетилирование.** Анализируемую смесь спиртов (100 мкл) растворяют в 1 мл сухого пиридина, раствор помещают в стеклянную ампулу емк. 2 мл, охлаждают до 0°C и прибавляют охлажденный до 0°C раствор 200 мкл уксусного ангидрида в 0.8 мл пиридина. Реакционной смеси дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры и затем выдерживают 3 час. Отбирают 1 мл смеси и получают «продукт А». Ампулу с остатком запаивают и выдерживают на горячей водяной бане (80-90°C) в течение 24 час, после чего охлаждают до комнатной температуры, вскрывают и получают «продукт Б».

(2) **Выделение продуктов.** Продукты А и Б обрабатывают одинаковым образом: смесь разбавляют эфиром (5 мл), охлаждают до 0°C и к полученной смеси прибавляют по каплям охлажденный до 0°C раствор метанола (200 мкл) в эфире (1 мл) для разрушения остатков ангидрида. Смеси дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры и выдерживают 30 мин, после чего добавляют 5 мл гексана и 3 мл воды. После встряхивания органический слой отделяют, промывают его водой (2 × 1 мл), 2М соляной кислотой (2 × 1 мл), 1М раствором бикарбоната натрия (1 мл), водой (1 мл), насыщенным раствором поваренной соли (1 мл), высушива-

ют безводным сульфатом магния (0.2 г, 30 мин). Осушитель отфильтровывают, фильтрат концентрируют в вакууме и получают смесь продуктов ацетилирования.

На рисунке 2.4 приведены хроматограммы смеси первичных, вторичных, третичных спиртов и фенолов и продуктов их ацетилирования. При проведении ацетилирования в мягких условиях (на холоду, *продукт А*) образуются ацетаты из первичных спиртов (фурфуриловый, бензиловый, фенилэтиловый, перилловый, коричный, гераниол и т.п.), фенолов (тимол, карвакрол, эвгенол), пространственно незатрудненных вторичных спиртов (ментол, борнеол), в то время как пространственно затрудненные вторичные спирты (фенхол) в этих условиях ацилируются лишь частично, а третичные спирты (линалоол, дегидролиналоол,  $\alpha$ -терпинеол,  $\alpha$ -бизоболол,  $\delta$ -кадиол, оплопанон и т.п.) остаются неизменными. В более жестких условиях (*продукт В*) ацетилированию подвергаются все вторичные и частично третичные спирты, причём различные по структуре третичные спирты ацетируются с разной скоростью, что хорошо видно даже на примере пары линалоол–дегидролиналоол. Полного ацетилирования третичных спиртов можно добиться увеличением продолжительности нагревания или использованием более сильного основания — триэтиламина. Приведенный на рисунке 2.4 пример показывает, что получение ацетатов позволяет надёжно идентифицировать спирты, пики которых на хроматограмме совпадают, и если пара фенилэтиловый спирт – фенхол встречается не часто, то нерол и цитронеллол являются важнейшими душистыми веществами и очень часто совместно присутствуют в различных смесях.

### Получение пропионатов, бутиратов, валератов спиртов

Эфиры пропионовой, а также изомерных масляных и валериановых кислот можно получать либо из соответствующих ангидридов кислот, либо из хлорангидридов. Реакцию с ангидридами этих кислот проводят так же, как с уксусным ангидридом, а при использовании хлорангидридов процедуру несколько изменяют.

(1) **Реакция с хлорангидридами.** Смесь спиртов (100 мкл) растворяют в 2 мл сухого пиридина, раствор помещают в стеклянную ампулу емк. 5 мл, охлаждают до  $-12^{\circ}\text{C}$  и при интенсивном перемешивании по каплям прибавляют 200 мкл хлорангидрида кислоты (пропионовой, масляной или валериановой). В ампуле (на стенках и на дне) образуется белый кристаллический осадок. Реакционной смеси дают нагреться



до комнатной температуры, после чего ампулу запаивают и нагревают на водяной бане ( $+65+70^{\circ}\text{C}$ ) в течение 6 час.

(2) **Выделение продуктов ацилирования** проводят точно так же, как описано выше на стр. 98 для процедуры ацетилирования.

Реакция с хлорангидридами в описанных условиях даёт практически полное ацилирование первичных спиртов, вторичных, третичных спиртов и фенолов.

### Получение формиатов

Получение формиатов основано на реакции спиртов со смешанным ангидридом уксусной и муравьиной кислот.

(1) **Получение смешанного ангидрида уксусной и муравьиной кислот.** В пробирку наливают 1 мл муравьиной кислоты ( $\sim 85\%$ ), помещают в баню с водой ( $+10+15^{\circ}\text{C}$ ) и по каплям в течение 10 мин прибавляют 3 мл уксусного ангидрида; пробирку вынимают из бани, дают самопроизвольно нагреться до комнатной температуры, после этого нагревают до  $+50+55^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 2 часа.

(2) **Формилирование.** Смесь спиртов (100 мкл) охлаждают до  $-10^{\circ}\text{C}$  и по каплям при перемешивании добавляют 1 мл уксусно-муравьиного ангидрида, после чего оставляют на нижней полке холодильника ( $+10+12^{\circ}\text{C}$ ) на 24 час, а затем еще на 24 час — при комнатной температуре.

(3) **Выделение продуктов** проводят точно так же, как описано выше на стр. 98 для процедуры ацетилирования.

Описанная выше процедура даёт практически полное формилование первичных, вторичных и третичных спиртов, а фенолы формируются лишь частично.

В таблице 2.3 на следующей странице приведены индексы удерживания ряда насыщенных и ненасыщенных  $\text{C}_6$ -альдегидов, спиртов и сложных эфиров этих спиртов, которые являются летучими компонентами зелёных листьев растений [283]. В таблице 2.4 на стр. 103 даны значения индексов удерживания некоторых спиртов и значения увеличения индексов удерживания при переходе к соответствующим сложным эфирам: формиатам, ацетатам, пропионатам, *n*-бутиратам, *изо*-бутиратам, 2-метилбутиратам, *изо*-валератам и *n*-валератам.

Таблица 2.3. Индексы удерживания летучих веществ листьев растений на колонках с фазами разной полярности по данным работы [283]<sup>a,b</sup>

	ММ	$m/z$	$J$		
			DB-5ms	DB-1701	DB-Wax
(Z)-гекс-3-еналь	98	41	801	885	1132
(E)-гекс-3-еналь	98	41	802	881	1127
(Z)-гекс-2-еналь	98	55	841	946	1187
(E)-гекс-2-еналь	98	41	848	955	1201
гексаналь	100	41	802	877	1067
(Z)-гекс-3-ен-1-ол	100	67	849	970	1378
(E)-гекс-3-ен-1-ол	100	41	846	960	1356
(Z)-гекс-2-ен-1-ол	100	57	865	991	1410
(E)-гекс-2-ен-1-ол	100	57	861	982	1400
(Z)-гекс-4-ен-1-ол	100	67	879	1001	1422
гексан-1-ол	102	56	869	981	1351
(Z)-гекс-3-ен-1-илформиат	128	67	920	995	1258
(Z)-гекс-3-ен-1-илацетат	142	43	1008	1080	1308
(E)-гекс-2-ен-1-илацетат	142	43	1019	1090	1323
гексилацетат	144	43	1015	1082	1264
(Z)-гекс-3-ен-1-илпропаноат	156	67	1100	1170	1375
(E)-гекс-2-ен-1-илпропаноат	156	57	1111	1180	1392
гексилпропаноат	158	57	1108	1171	1332
(Z)-гекс-3-ен-1-илбутаноат	170	67	1187	1256	1448
(E)-гекс-2-ен-1-илбутаноат	170	71	1198	1265	1466
(Z)-гекс-3-ен-1-илизобутаноат	170	82	1144	1208	1380
(E)-гекс-2-ен-1-илизобутаноат	170	71	1152	1214	1391
гексилбутаноат	172	43	1194	1257	1406
гексилизобутаноат	172	43	1151	1208	1335
(Z)-гекс-3-ен-1-илтиглат	182	82	1322	1404	1647
(E)-гекс-2-ен-1-илтиглат	182	83	1338	1419	1672
(Z)-гекс-3-ен-1-ил-2-метилбутаноат	184	67	1231	1296	1463
(E)-гекс-2-ен-1-ил-2-метилбутаноат	184	57	1238	1302	1470
(Z)-гекс-3-ен-1-ил-3-метилбутаноат	184	67	1237	1302	1477
(E)-гекс-2-ен-1-ил-3-метилбутаноат	184	57	1245	1311	1490
гексилтиглат	184	101	1330	1405	1602
(Z)-гекс-3-ен-1-илгексаноат	198	82	1380	1453	1643
(E)-гекс-2-ен-1-илгексаноат	198	99	1391	1461	1660
гексилгексаноат	200	43	1387	1453	1596
(Z)-гекс-3-ен-1-илбензоат	204	105	1564	1681	2093

**Примечания:**

<sup>a</sup> Колонки 30 м × 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, температура колонки: 40 °C (4 мин) с последующим нагревом со скоростью 3°/мин до 230 °C (DB-Wax), 260 °C (DB-1701), 280 °C (DB-5ms).

<sup>b</sup> Обозначения: ММ – молекулярная масса,  $m/z$  – масса иона с интенсивностью 100% в масс-спектре электронного удара; DB-5ms – 5%-фенилметилполисилоксан, DB-1701 – 14%-цианопропилфенилметилполисилоксан, DB-Wax – полиэтиленгликоль.

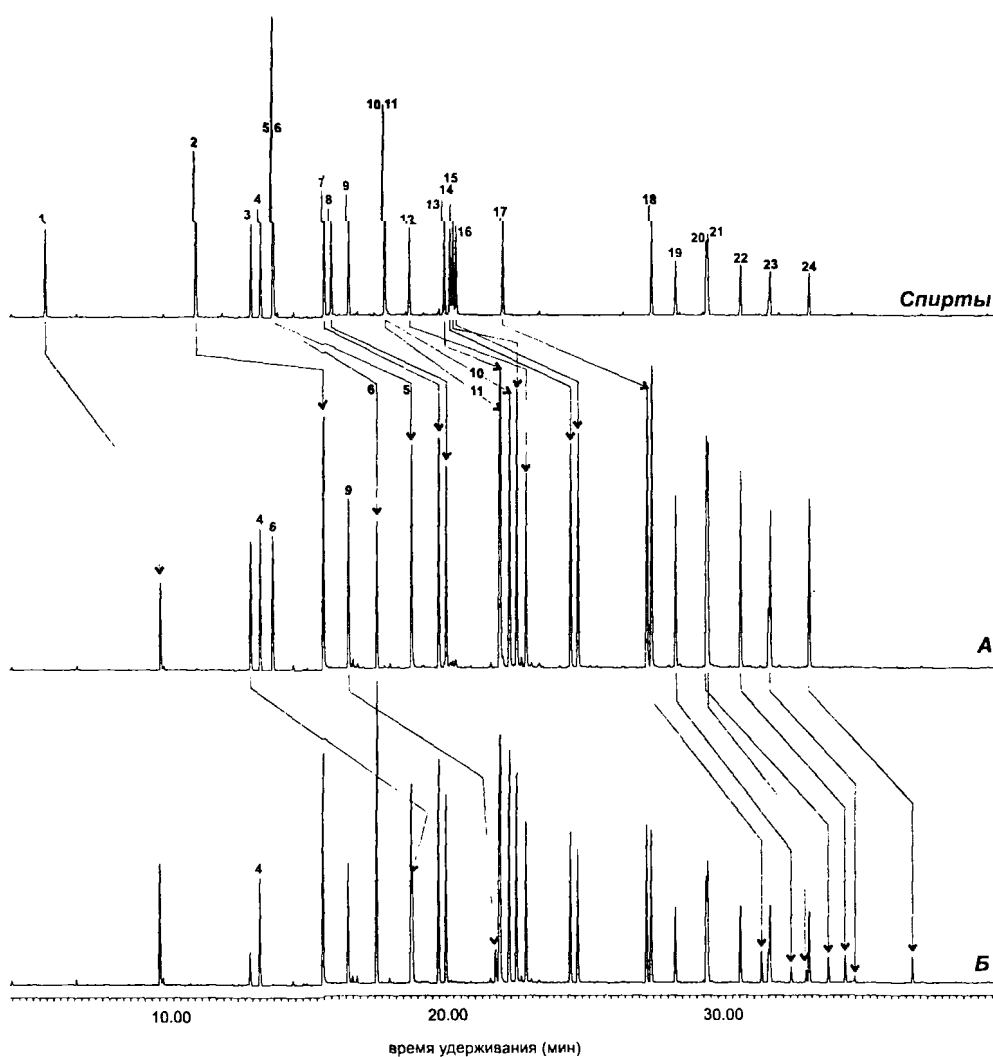


Рис. 2.4. Хроматограммы смесей спиртов и продуктов их ацетилирования: **А** — ацетилирование 3 час при комнатной температуре, **Б** — ацетилирование 24 час при 80-90°C. Колонка HP-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм), температура 50-240°C (4°/мин); цифрами обозначены пики соединений: 1 — фурфуроловый спирт, 2 — бензиловый спирт, 3 — дегидролиналоол, 4 — линалоол, 5 —  $\beta$ -фенилэтиловый спирт, 6 —  $\alpha$ -фенхол, 7 — борнеол, 8 — ментол, 9 —  $\alpha$ -терпинеол, 10 — нерол, 11 — цитронеллол, 12 — гераниол, 13 — тимол, 14 — перилловый спирт, 15 — карвакрол, 16 — (*E*)-коричный спирт, 17 — эвгенол, 18 — (*Z*)-неролидол, 19 — (*E*)-неролидол, 20 — цедрол, 21 — леодол, 22 —  $\delta$ -кадиол, 23 —  $\alpha$ -бизаболол, 24 — оплопанон. (См. пояснения в тексте в разделе 2.5.2 на с. 99)

Таблица 2.4: Индексы удерживания эфиров спиртов и низших карбоновых кислот  $C_1 - C_5$  <sup>a,b,c</sup>

спирт	J	$\Delta J = J(\text{эфир}) - J(\text{спирт})$							
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	2-Me-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>
изо-пропанол	493				305		394	402	446
трет-бутанол	514				310		402	413	458
аллиловый спирт	535				304		396	399	448
n-пропанол	546				306		399	403	452
бутан-2-ол	601		152		293		384	390	435
изо-бутанол	617		152		297		387	390	437
трет-амиловый спирт	628		181		305		397	406	450
n-бутанол	652		161		300		390	395	442
изо-амиловый спирт	726	63	149		288		375	381	428
2-метилбутан-1-ол	729	69	148		288		376	380	428
n-амиловый спирт	759	65	155		292		381	386	433
циклопентанол	780		162		295		386	396	444
(Z)-гекс-3-ен-1-ол	851	68	156		294		382	387	434
фурфуриловый спирт	851	55	145	237	275	323	362	371	421
n-гексанол	865	62	149		284	327	374	378	426
циклогексанол	881	78	159		293		386	396	444
n-гептанол	968	61	146		280		369	374	421
октан-2-ол	1000	73	141		265		353	361	404
							354*		
бензиловый спирт	1033	44	132	226	264	314	355	362	413
n-октанол	1070	59	143	233	275	321	365	370	416
артемизиевый спирт	1084		90	170		249	279	279	
							283*		
дегидролиналоол	1090	128	249		281	331			422
линалоол	1100	117	157		275	322	365	370	414
$\alpha$ -фенхол	1113		108	198	244	288	339	339	384
транс-хризантенол	1115		122	212	256				
$\beta$ -фенилэтанол	1115	62	143	238	281	328	374	378	428
$\beta$ -фенхол	1117	70	118						
транс-хризантемол	1161		126		253	300	341	347	
цис-хризантенол	1163		100	193	236	280			
цис-хризантемол	1164		129			305	348	353	
борнеол	1166	62	121	211	249	301	344	353	402
лавандулол	1168		124	214	257	299		345	
n-нонанол	1172	58	141		274		363	368	414
ментол	1175	64	120	206	242		334	343	389

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы 2.4)

спирт	<i>J</i>	<i>C</i> <sub>1</sub>	<i>C</i> <sub>2</sub>	<i>C</i> <sub>3</sub>	<i>i-C</i> <sub>4</sub>	<i>n-C</i> <sub>4</sub>	2- <i>Me-C</i> <sub>4</sub>	<i>i-C</i> <sub>5</sub>	<i>n-C</i> <sub>5</sub>
<i>α</i> -терпинеол	1191	114	160	246	282	334	375	384	430
цитронеллол	1229	48	126	215	255	301	344	348	396
нерол	1230	52	136	226	261	310	348	355	406
гераниол	1255	49	130	221	260	307	349	355	404
<i>n</i> -деканол	1273	58	139		272		362	366	413
тимол	1296		60	149	190	236	283	283	333
перилловый спирт	1299	56	138	232	272	321	363	370	420
карвакрол	1305		69	164	209	254	303	303	354
( <i>E</i> )-коричный спирт	1306	47	140	238	278	329	371	378	429
эвгенол	1359	107		263	306	357	404	410	458
<i>n</i> -ундеканол	1374	58	138		271		361	365	412
( <i>Z</i> )-неролидол	1535	116	141	219	252	300	341	345	389
( <i>E</i> )-неролидол	1566	122	150	230	265	313	355	359	404
цедрол	1605	122	162	252	292	347			450
<i>δ</i> -кадинол	1650	106	140	226	261	319			418
<i>эпи-α</i> -бизаболол	1686	98	112	193	226				
<i>α</i> -бизаболол	1688	100	115	196	229				
оплопанон	1741	109	145	236	271	303			431

**Примечания:**

<sup>a</sup> Колонка НР-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метил-полисилоксан (0.25 мкм) температура 50-240 °С (4°/мин); газ-носитель – гелий, скорость потока — 1 мл/мин, объём вводимой пробы — 1 мкл, делитель потока 100:1, температура испарителя 280 °С.

<sup>b</sup> Приведены индексы удерживания спиртов и значение увеличения индексов  $\Delta J$  при переходе к соответствующим сложным эфирам. Обозначения сложных эфиров: *C*<sub>1</sub> формиаты, *C*<sub>2</sub> ацетаты, *C*<sub>3</sub> пропионаты, *n-C*<sub>4</sub> *n*-бутираты, *i-C*<sub>4</sub> *изо*-бутираты, 2-*Me-C*<sub>4</sub> 2-метилбутираты, *i-C*<sub>5</sub> *изо*-валераты, *n-C*<sub>5</sub> – *n*-валераты.

<sup>c</sup> Звёздочкой (\*) обозначен второй диастереомер.

### 2.5.3 Измерение других аналитических параметров

Дополнительным аналитическим параметром, который увеличивает надёжность газо-хроматографической идентификации, является коэффициент распределения в гетерофазной системе органических растворителей: гексан – ацетонитрил, гексан – метанол, гексан – водный метанол и т.п. Определить коэффициент распределения не сложно. Для этого необходимо анализируемую смесь растворить в одной из упомянутых гетерогенных систем (несмешивающиеся фазы в соотношении 1:1 по объёму, суммарная концентрация смеси анализируемых веществ – 2-3%) и проанализировать равные объёмы слоёв [284]. Коэффициент распре-

деления  $K_p$  определяют как отношение площадей пиков одного и того же компонента в сосуществующих слоях. Таким способом коэффициент распределения измеряется с достаточно высокой погрешностью, главным образом, из-за влияния других компонентов смеси. Вместе с тем, как видно из рисунка 2.5, значения индексов  $K_p$  достоверно различаются для разных групп монотерпенов: если для соединений состава  $C_{10}H_{16}$  наблюдаются значения в интервале 4.8 – 7.2, то для ароматического производного  $C_{10}H_{14}$  (*пара*-цимола) найдено значение 2.5, что отражает хорошо известный факт повышенной растворимости ароматических соединений в полярных органических растворителях.

При прямом газо-хроматографическом анализе некоторых полярных органических соединений (кислоты, фенолы, полигидроксисоединения и др.) с применением малополярных фаз возникают известные трудности (см. раздел 4.5.2 на стр. 193). Для таких соединений полезным оказывается превращение в *O*-триметилсилильные производные и совместный анализ значений индексов удерживания и коэффициентов распределения в системе гексан–ацетонитрил [285].

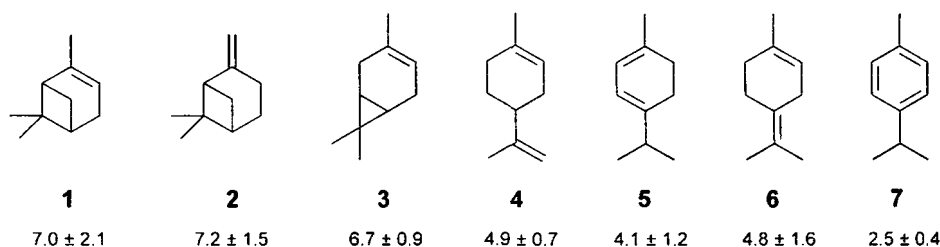


Рис. 2.5. Величины коэффициента распределения  $K_p$  в системе гексан – ацетонитрил для ряда монотерпеновых углеводородов по данным работы [286]:  $\alpha$ -пинен (1),  $\beta$ -пинен (2), 3-карен (3), лимонен (4),  $\alpha$ -терпинен (5), терпинолен (6), *пара*-цимол (7).

Достоверность идентификации многократно повышается при использовании так называемых гибридных методов, о которых пойдёт речь в разделе 2.6.

## 2.6 Гибридные методы

Гибридными методами применительно к хроматографическому анализу стали называть методы, в результате применения которых для компонентов анализируемой смеси определяются не только хроматографические характеристики (индексы удерживания), но и дополнительная

информация, получаемая методами молекулярной спектроскопии [220]. Использование подходящего спектрометра в качестве детектирующего устройства позволяет получать в дополнение к хроматографическим данным важную спектральную информацию, которая оказывается полезной не только для идентификации компонентов смеси, но и для установления строения новых соединений.

Таковыми гибридными методами применительно к газовой хроматографии являются ГЖХ–МС (ГХ–МС) (*англ.*: GC–MS) — газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием, ГЖХ–ИК (ГХ–ИК) (*англ.*: GC–FT–IR) — газовая хроматография в сочетании с ИК-Фурье-спектроскопией, ГЖХ–ИК–МС (ГХ–ИК–МС) (*англ.*: GC–FT–IR–MS) — газовая хроматография в сочетании с ИК-Фурье-спектроскопией и масс-спектрометрией, ГЖХ–МС–МС (ГХ–МС–МС) (*англ.*: GC–MS–MS) — газовая хроматография в сочетании с tandemной масс-спектрометрией. Обзор упомянутых гибридных методов дан в работе [287]. Разработаны и другие сочетания методов, такие как соединение газовой хроматографии и масс-спектрометрии для измерения соотношения стабильных изотопов (*англ.*: GC–C–IRMS — Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry, GC–P–IRMS — Gas Chromatography-Pyrolysis-Isotope Ratio Mass Spectrometry). Такое сочетание методов успешно используется при анализе самых разных растительных веществ [288, 289].

Среди спектральных методов, используемых в сочетании с газо-хроматографическими инструментами, в настоящее время наибольшее развитие получила масс-спектрометрия, а газовая хромато-масс-спектрометрия стала наиболее широко используемым инструментальным методом при изучении летучих веществ. Использованию хромато-масс-спектрометрии будет посвящена отдельная глава (см. Главу 4).

## 2.7 Препаративная газовая хроматография

Основы препаративной газовой хроматографии легких углеводородов изложены в книге [290], а в книге [291] рассмотрены методы и варианты препаративной хроматографии, производительность и эффективность препаративных колонок, влияние на процесс разделения различных факторов: размеров колонки, величины пробы, скорости газ-носителя, температуры, природы и количества неподвижной фазы.

Упомянутые выше руководства изданы более 30 лет назад, однако во многом они совершенно не устарели и содержат исчерпывающие сведения, касающиеся подготовки фаз и колонок, настройки оборудования для препаративной газовой хроматографии. Единственное, что

следует помнить, обращаясь к руководствам по препаративной газовой хроматографии того времени, что содержание понятия «препаративная газовая хроматография» применительно к химическим исследованиям с тех пор заметно изменилось. Главным образом это произошло в связи с совершенствованием методов исследования веществ. Если во времена написания перечисленных выше книг по препаративной газовой хроматографии для идентификации выделяемого природного соединения требовалось держать в руках сотни миллиграмм вещества (запись спектров ЯМР, измерение удельного вращения, показателя преломления и т.д.), то в наши дни достаточно всего нескольких миллиграмм. Поэтому многие современные эксперименты по препаративному газо-хроматографическому разделению веществ следовало бы отнести к микропрепаративной газовой хроматографии.

В повседневной лабораторной практике приходится, как правило, готовить препаративные колонки двух размеров:

- Стальная колонка длиной 4–5 м и внутренним диаметром 5 мм. Сорбент — подходящий твердый носитель для газовой хроматографии (Chromosorb W/HP, Chromaton N-AW, Chromaton N Super, Chromaton N-AW-DMCS и т.п.) с размером зерен 0.20–0.30 мм или 0.32–0.40 мм, на который нанесена неполярная (15% Apiezon L или 15% OV-101) или полярная (например, 15% Carbowax 6000) стационарная фаза. Такая колонка имеет достаточную эффективность и позволяет разделять 10–50 мг смеси веществ за один хроматографический цикл и используется для выделения (наработки) веществ с целью проведения дальнейших химических превращений.
- Стальная колонка длиной 1.5–2.0 м и внутренним диаметром 4–5 мм, заполненная твердым носителем с размером зерен 0.10–0.15 мм, на который нанесена в количестве 5–15% неподвижная фаза. На такой колонке за одно прохождение удаётся разделить 1–5 мг смеси веществ, а несколько проходов обеспечивают получение нескольких миллиграмм чистых веществ.

Для препаративного разделения пригоден газовый хроматограф любой марки, в термостате которого может быть размещена препаративная колонка, и который может обеспечить необходимый поток газ-носителя и размещение ловушки для сбора компонентов после разделения.



## 2.8 Двумерная хроматография

Улучшение качества разделения компонентов смеси с использованием единственной колонки не безгранично. Во-первых, любая отдельно взятая колонка обладает определённой селективностью, то есть лучше разделяет одну группу компонентов, и хуже — другую. Во-вторых, применение всё более длинных высокоэффективных колонок приводит к увеличению продолжительности анализа. При анализе летучих веществ растительного происхождения приходится иметь дело со смесями, которые невозможно полностью разделить с использованием ни одной из самых современных колонок. В таких случаях можно использовать многомерную хроматографию — разделение на нескольких соединённых друг с другом колонок. Благодаря прогрессу в области приборостроения и изготовления колонок многомерная газовая хроматография стала широко применяться для проведения сложных анализов.

Частным случаем многомерной хроматографии является двумерная газовая хроматография (двумерная ГЖХ, *англ.*: 2D GC, GC × GC), которая появилась как мощный инструментальный метод исследования чуть более 10 лет тому назад [292] и которая находит всё более широкое применение в исследовании летучих растительных веществ [293]. Основные принципы и применение двумерной ГЖХ описаны в обзорах [235, 294, 292].

Общая схема функционирования системы для двумерной газовой хроматографии показана на рис. 2.6-1. Анализируемую пробу через испаритель вводят в *колонку 1*, в которой происходит первое разделение. Поток, выходящий из колонки, с помощью специального крана-переключателя может направляться либо в *детектор 1*, либо в специальную *ловушку*, где происходит в течение определённого времени накопление «вырезаемой» таким образом фракции, которая далее поступает в *колонку 2*, где происходит второе разделение. Элюат из *колонки 2* подаётся в *детектор 2*. Очевидно, что нет смысла применять *две однотипные колонки*, и положительный эффект использования двумерного варианта достигается тогда, когда *колонка 1* и *колонка 2* различаются по селективности. Как правило, *колонка 1* используется как *предколонка* (*англ.*: precolumn), на которой проводится «грубое» разделение исходной смеси и выделяется более или менее узкая фракция для последующего прецизионного анализа на *колонке 2*. Предколонка, как правило, представляет собой обычную капиллярную колонку длиной 10–30 м с малополярной полисилоксановой фазой. Особое значение для исследования летучих веществ растений имеет использование в качестве *колонки 2* колонки с хиральной фазой, что открывает широкие возможности прямого энантиоселективного анализа компонен-

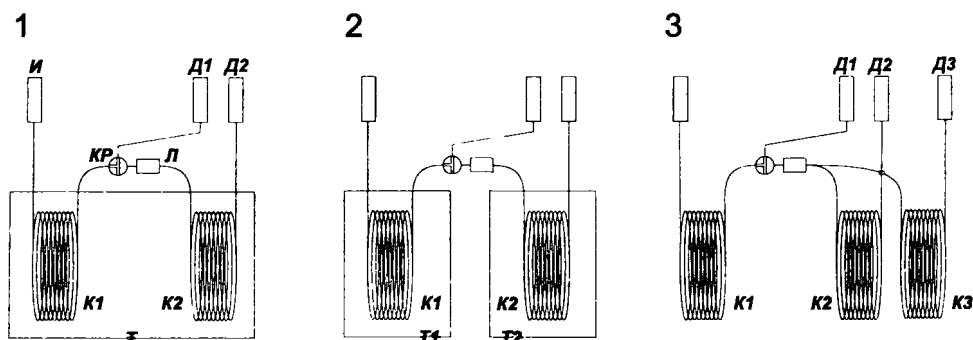


Рис. 2.6. Принципиальная схема устройства для двумерной ГЖХ: варианты  $GC \times GC$  с расположением двух колонок в одном термостате **1** и в разных термостатах **2**, а также вариант  $GC \times 2GC$  **3**. Обозначения узлов: **И** — испаритель, **К** — колонка, **Т** — термостат колонок, **КР** — кран — переключатель потоков, **Л** — ловушка, **Д** — детектор (см. пояснения в разделе 2.8).

тов сложных смесей природных соединений [293]. Двумерная хиральная ГЖХ, благодаря прогрессу в области приборостроения и изготовления колонок, стала широко применяться для проведения анализов смесей очень большой сложности. Пример использования двумерной хиральной ГЖХ приведен в разделе 3.9 на с. 136.

Что касается аппаратного оформления процесса, то существует два принципиально различных варианта размещения предколонки и основной колонки: в одном термостате (рис. 2.6-1) и в разных термостатах (рис. 2.6-2). В настоящее время производители газо-хроматографического оборудования предлагают готовые простые решения для двумерной хроматографии в виде прибора, у которого обе колонки размещены в одном и том же термостате. Однако такая простота (и выигрыш в цене) достигается за счёт потери гибкости в настройке. Применительно к двумерной хиральной ГЖХ в подавляющем большинстве случаев предколонка и основная колонка с хиральной фазой должны работать в разных температурных режимах для достижения оптимального разделения, чего на практике невозможно достичь с использованием прибора, у которого обе колонки размещаются в одном термостате.

Эффективным комбинированным методом является также он-лайн сочетание жидкостной и газовой хроматографии (LC-GC), однако известно лишь несколько успешных примеров его применения [295].

При двумерной ГЖХ возникают проблемы с определением истинного времени удерживания и мёртвого времени в обоих измерениях, а также в вычислении индексов удерживания в условиях ввода при постоянном давлении, однако к настоящему времени предложены методы

для разрешения этих проблем [296].

К настоящему времени опубликованы данные по использованию более сложных случаев двумерной ГЖХ. Так, двумерная ГЖХ в варианте  $GC \times 2GC$  (рис. 2.6-3), когда элюат из предколонки делится пополам и направляется одновременно в две разные колонки второго измерения, позволяет в одном эксперименте для каждого компонента анализируемой смеси получить три индекса удерживания для трёх фаз разной полярности, что существенно повышает надёжность идентификации компонентов [297].

## Глава 3

# Энантиоселективная газовая хроматография

Распознавание энантиомеров (оптических изомеров) — *энантиодифференциация* — играет важнейшую роль в функционировании живых систем и проявлении биологической активности. К настоящему времени обнаружено огромное число случаев различий биологической активности право- и левовращающих антиподов. Различия в свойствах оптических изомеров обусловлены проявлением эффектов распознавания энантиомеров на молекулярном уровне. Среди летучих растительных веществ, формирующих своеобразный запах растений и продуктов их переработки, есть множество удивительных примеров подобного рода, поскольку восприятие запахов также связано с молекулярным распознаванием.

Например, (+)-энантиомер нооткатона (см. рис. 3.1) имеет горький грейпфрутовый вкус и характерный запах грейпфрута, которые в 2200 раз более интенсивные, чем у (–)-энантиомера [298]. Только (+)-изомер  $\alpha$ -ветивона обладает специфическим для ветиверового эфирного масла древесным, цветочным, бальзамическим ароматом [299]. Выделенный из виноградных вин (–)-изомер геосмина обладает гораздо более сильным ароматом (по крайней мере в 10 раз более сильным), чем (+)-изомер, и в виноградных винах, полученных из винограда Каберне Совиньон (Cabernet Sauvignon), содержится только (–)-геосмин [300]. Из четырёх изомерных розоксидов только (2*S*, 4*R*)-розоксид обладает сильным приятным запахом роз, в то время как другие стереоизомеры запаха не имеют. Природный (3*S*, 3*aS*, 7*aR*)-изомер винного лактона имеет в 25 000 000 (!) более интенсивный сладкий запах с кокосовым оттенком, чем соответствующий (3*R*, 3*aR*, 7*aS*)-изомер [301, 302]. 1-Октен-3-ол является одним из основных компонентов, формирующих запах грибов, и только (*R*)-(–)-энантиомер обладает желаемым сочным гриб-

ным запахом [303]. Только (*R*)-изомер 3-метилтиобутаналь имеет характерный аромат картофельных блюд, в то время как (*S*)-энантиомер вообще не имеет запаха [6]!

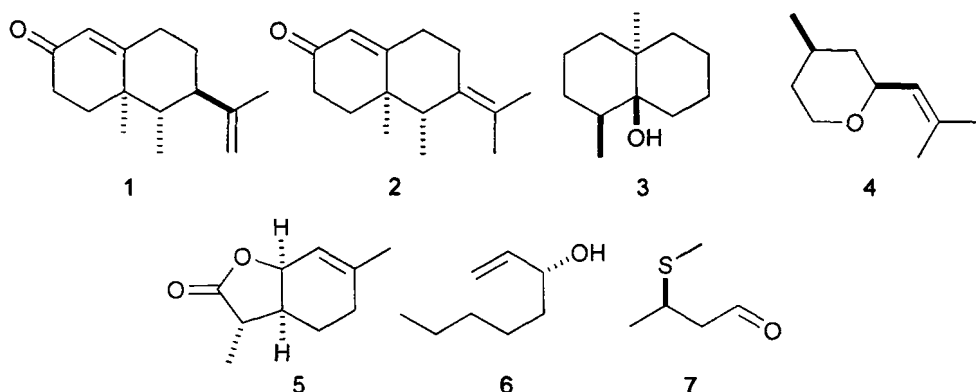


Рис. 3.1. Структуры энантиомеров, проявляющих высокую активность: (+)-нооткатон (1), (+)- $\alpha$ -ветивон (2), (-)-геосмин (3), (2*S*,4*R*)-розоксид (4), (3*S*,3*aS*,7*aR*)-изомер винного лактона (5), (*R*)-(-)-1-октен-3-ол (6), (*R*)-3-метилтиобутаналь (7)

Выборка приведённых выше примеров не случайна: развитие методов энантиоселективного анализа было связано, не в последнюю очередь, с исследованием душистых веществ, для которых энантиомерный состав имеет часто решающее значение для появления того или иного специфического запаха.

Различные растения продуцируют разные наборы энантиомерных терпеновых соединений, состав которых зависит от многих факторов. Так, при исследовании эфирного масла укропа соотношение энантиомеров основных компонентов (дилл-эфир, лимонен,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фелландрены, карвон) меняется с возрастом и неодинаково в разных частях растения [304]. Основные составляющие растительных экстрактов, например, камфора, в эфирных маслах различных растений семейств *Lamiaceae* и *Compositae* имеет различную энантиомерную чистоту от 0 до 100%, причём в одних растениях преобладает (+)-энантиомер, а в других — (-)-энантиомер [305, 306]. Как показано на примере экстрактов из корней и семян *Angelica archangelica* L., содержание энантиомеров монотерпенов может отличаться в зависимости от места произрастания растения [307]. Хироспецифический анализ компонентов эфирного масла позволяет определить подлинность предлагаемых на рынке образцов масел, как это было показано на примере *Melissa officinalis* L. [308, 309]. Сесквитерпеновые углеводороды содержатся в растительных экстрактах, как правило, в оптически активной форме с преобладанием того

или иного энантиомера, а в оптически не активной форме (в виде рацемата) обнаруживаются те производные, которые являются артефактами и образуются в результате неферментативных вторичных процессов в ходе обработки растительного материала [310].

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 энантиомерных этиллактозов [153]. В яблоках разных сортов обнаружен только один из энантиомеров октандиола-1,3 и некоторых его производных [311]. Энантиомерный состав компонентов запаха позволяет отличить продукты, полученные из земляники, от продуктов, ароматизированных синтетическими имитаторами запаха земляники [188], и даёт возможность определять подлинность и происхождение образцов эфирных масел [312]. В формировании ароматов красных виноградных вин (Cabernet-Sauvignon и Merlot) вносит (*R*)-изомер 3-меркапто-2-метилпропанола [243]. Анализ энантиомерного состава в сочетании с определением соотношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  компонентов сивушных масел позволяет провести аутентификацию виноматериалов [313]. Определенные энантиомеры разветвленных карбоновых кислот вносят существенный вклад в формирование ароматов сыра «Пармезан» и характерного запаха баранины [314, 315].

В связи с развитием хироспецифического анализа проводятся исследования свойств индивидуальных энантиомеров рацемических продуктов, издавна используемых в качестве душистых веществ. Например, выяснено, что характерный запах лилияля (4-*трет*-бутил- $\alpha$ -метилдигидрокоричного альдегида) обусловлен, главным образом, (*R*)-изомером, запах которого в сотни раз интенсивнее, чем у (*S*)-изомера [316]. Исследовано множество синтетических производных камфоленового и фенхоленового альдегидов в связи с их интересными запахами с древесными нотами и сандаловыми нотами [317, 318]. Описано энантиоселективное газохроматографическое разделение  $\alpha$ -ионона — важного душистого продукта [319], основных и наиболее значимых компонентов мятных масел [320], изомеров лилак-альдегида — важного душистого вещества, являющегося одновременно привлекающим фактором для некоторых насекомых [321, 322, 323]. Энантиомерный состав компонентов эфирных масел в некоторых случаях может оказать помощь в разрешении вопросов хемосистематики растений [324].

Таким образом, определение энантиомерного состава метаболитов имеет множество приложений и играет важнейшую роль при определении происхождения растительных экстрактов и подлинности образцов эфирных масел, ароматических и вкусовых добавок, для решения во-

просов о путях биосинтеза тех или иных соединений. Анализ оптической чистоты природных веществ имеет большое значение для химии природных соединений, промышленности тонкого органического синтеза, фармакогнозии и технологии лекарственных веществ, аналитической и экоаналитической химии, а также для систематики, физиологии и биохимии растений.

Помимо этого, исследование энантиомерного состава низкомолекулярных метаболитов (молочной, 2-оксиглутаровой и др.) имеет значение для диагностики некоторых наследственных нарушений обмена веществ у человека [325, 326, 327, 328, 329].

Для разделения энантиомеров различных классов веществ используются разнообразные методы: газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, суперкритическая флюидная хроматография, тонкослойная хроматография [330], капиллярный электрофорез [331], капиллярная электрохроматография [332]. Для анализа энантиомерного состава летучих растительных веществ и родственных соединений — душистых и ароматических веществ — наиболее широко используется газо-жидкостная хроматография.

### 3.1 ГЖХ диастереомерных производных

Энантиомеры могут быть разделены с помощью ГЖХ прямым или непрямым методом. Непрямой метод заключается в получении производных с каким-либо энантиомерно чистым реагентом [333, 334] с целью превращения пары энантиомеров в пару диастереомеров с последующим их разделением методом ГЖХ. В качестве примера можно привести разделение эфиров (–)-ментола и ряда оксикислот в виде *O*-трифторацетильных производных [335]. Как правило, производные получают при анализе полярных веществ — спиртов, аминов, кислот, аминокислот и т.п., прямое газо-хроматографическое исследование которых затруднительно или невозможно. Так, энантиомерную чистоту аминокислот можно определять обычной газовой хроматографией производных, получаемых из аминокислот и энантиомерно чистых спиртов [336].

Гораздо более привлекательным является прямое разделение энантиомеров с использованием колонок с оптически активной стационарной фазой. В этом случае не требуется предварительного превращения анализируемых соединений в какие-либо производные, а разделение достигается за счет образования диастереомерных ассоциатов с участием энантиомеров анализируемого вещества и энантиомерно чистого селектора стационарной фазы.

## 3.2 Энантиселективная (хиральная) ГЖХ

В англоязычной литературе по энантиселективной газовой хроматографии употребляются следующие специфические термины и обозначения:

- *chiral selector* — хиральный селектор — энантиомерно чистый компонент неподвижной фазы, ответственный за распознавание оптических изомеров
- *selectand* — селектанд — вещество, подвергаемое оптическому распознаванию
- $R_\alpha$ ,  $\alpha$  —  $\alpha$ -фактор, фактор селективности — отношение времен удерживания энантиомеров (как правило, в изотермическом режиме) в условиях *энантио*-ГЖХ
- *CSP (Chiral Stationary Phase)* — неподвижная фаза в энантиомерно чистом виде
- *CB-CSP (Chemically-Bonded CSP)* — неподвижная фаза в энантиомерно чистом виде, химически связанная с внутренней поверхностью колонки
- *Chirasil (Chiral polysiloxanes)* — тип полисилоксановых фаз, получаемых на основе полисилоксанов с включением (простым растворением или химическим связыванием) энантиомерно чистых добавок, например: Chirasil-Val, Chirasil-Ni(II), Chirasil- $\beta$ -Dex полисилоксановые фазы, полученные с использованием производных *L*-валина, оптически активных комплексов Ni(II) и производных  $\beta$ -циклодекстрина соответственно

История, достижения и тенденции развития метода энантиселективной ГЖХ рассмотрены в обзорах [337, 338]. Есть ряд обзоров по энантиселективному анализу компонентов эфирных масел и душистых веществ [339, 340, 288, 341, 295], ряда душистых моноциклических монотерпеноидов [342], ароматических компонентов сыров [343], по определению аутентичности эфирных масел с использованием данных энантиселективной ГЖХ [312].



### 3.3 Типы хиральных фаз для энантиоселективной ГЖХ

В разделе 2.1.3 на странице 69 уже говорилось о том, что фазы для газовой хроматографии обладают разной селективностью, поэтому нет универсальной фазы для разделения всех типов веществ. Если среди обычных, то есть ахиральных фаз можно найти такую, которая может быть использована для разделения многих групп органических веществ, то в случае хиральных селекторов найти более или менее универсальную фазу — в настоящее время дело практически безнадёжное. Энантиоселективные неподвижные фазы, используемые в хиральной ГЖХ, могут быть разделены на 3 группы в соответствии с *преимущественным* характером взаимодействия анализируемого вещества (селектанда) и хирального компонента неподвижной фазы (хирального селектора), причём хиральные селекторы могут быть просто растворены в подходящем полисилоксане, либо быть химически связаны с ним [338]:

- производные оптически активных аминокислот (образование водородных связей между анализируемым веществом и неподвижной фазой)
- оптически активные металлокомплексы (образование координационных соединений анализируемых веществ с компонентами неподвижной фазы)
- природные и модифицированные циклодекстрины, оптически активные краун-соединения и каликсарены (образование соединений включения анализируемых веществ с компонентами неподвижной фазы [344])

Общая методология, механизм разделения, границы применимости и примеры использования хиральной ГЖХ подробно рассмотрены в ряде обзоров [345, 346, 347, 348].

Мы не будем здесь обсуждать все хиральные селекторы и фазы, используемые для хиральной ГЖХ, а упомянем лишь те, которые используются для анализа природных летучих веществ растительного происхождения, душистых и ароматических веществ. Производные природных аминокислот пригодны для ряда специфических случаев [349] и не будут здесь рассматриваться. Фазы на основе хиральных металлокомплексов — производных терпенов, таких как бис-[3-(перфторацил)-камфорато]-комплексы ионов переходных металлов (Rh, Mn, Ni) с успехом используются для разделения энантиомеров самых разных веществ, в том числе и некоторых терпенов [348]. Вместе с тем, следует отметить,

что по данным, приведённым в обзоре [349], популярность фаз на основе хиральных комплексов металлов стремительно падает в связи с повсеместным использованием производных циклодекстринов, о чём свидетельствует драматическое уменьшение (практически до нуля в период 2001-2004 гг.) научных публикаций по использованию фаз на основе хиральных комплексов металлов. В то же самое время расширяется использование фаз на основе модифицированных циклодекстринов, которые обеспечили около 90% всех описанных в литературе случаев успешного разделения энантиомеров. Хиральные фазы на основе модифицированных циклодекстринов получили наибольшее распространение при анализе компонентов эфирных масел и растительных экстрактов [350].

### 3.4 Циклодекстрины в энантиоселективном анализе

Циклодекстрины — циклические олигомеры, молекулы которых построены из остатков  $\alpha$ -D-глюкопиранозы, связанных друг с другом по типу голова-к-хвосту посредством гликозидных связей  $\alpha$ -(C-1→C-4). В настоящее время коммерчески доступны  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстрины, имеющие в молекуле соответственно 6, 7 и 8 остатков глюкозы. Молекулы циклодекстринов в пространстве имеют форму усечённого конуса (рис. 3.2), у которого внешняя сторона обладает гидрофильными свойствами, а внутренняя поверхность — гидрофобными. Такая особенность строения проявляется в свойстве легко образовывать супрамолекулярные комплексы типа «хозяин-гость» с участием органических молекул различных групп [351]. Именно способность образовывать комплексы включения делает циклодекстрины такими привлекательными объектами для самых разнообразных приложений, связанных с молекулярным распознаванием [352]<sup>1</sup>

Считается, что в механизме распознавания энантиомерных молекул циклодекстринами и их производными главную роль играет образование комплексов типа «хозяин-гость» [354].

---

<sup>1</sup> Циклодекстрины, благодаря способности различать позиционные изомеры, функциональные группы, гомологи и энантиомеры, широко используются для разделения самых разнообразных веществ с использованием различных физико-химических методов. В обзоре [353] приводятся сведения о новых применениях циклодекстринов в гель-электрофорезе, изотахофорезе, изоэлектрической фокусировке, в препаративных вариантах электрофоретических методов, тонкослойной хроматографии, электрохимически модулированной жидкостной хроматографии, микродиализе, в разделении на полых волокнах, пенно-флотационном обогащении, твёрдофазной и жидкостной экстракции, противоточной хроматографии, в разделении на жидких и композитных мембранах.

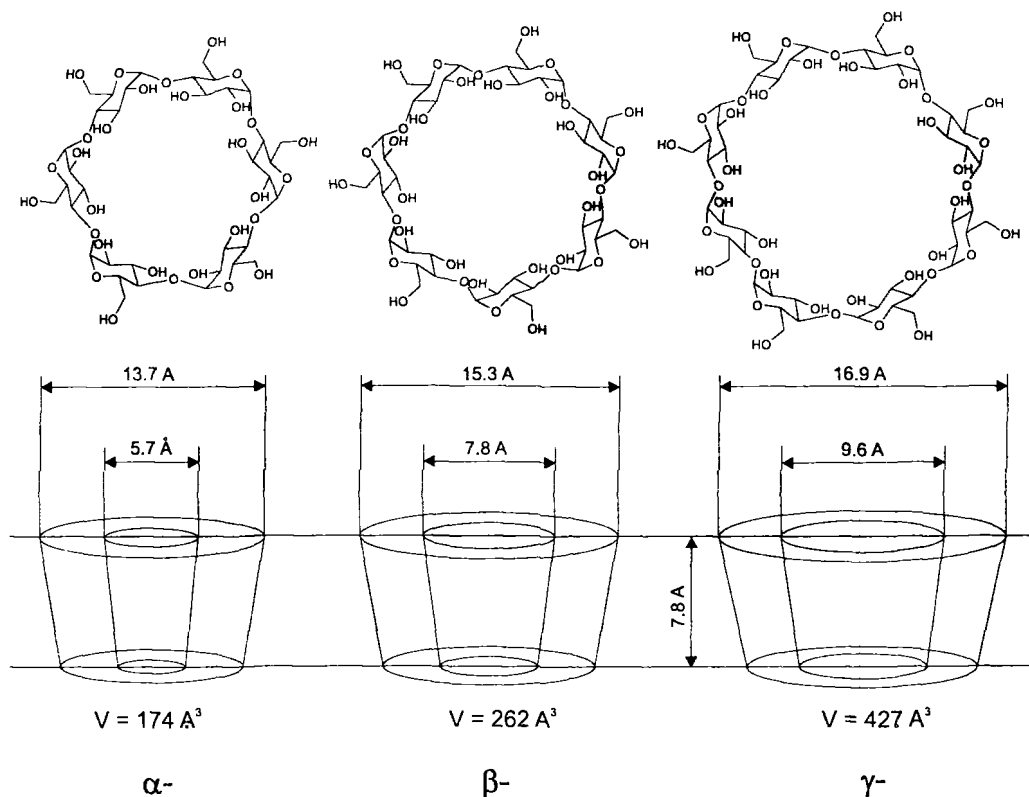


Рис. 3.2. Структурные формулы и объёмные модели молекул  $\alpha$ -  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов (по данным работ [352, 353])

Образование комплексов с участием гидрофобных молекул и циклодекстринов происходит, главным образом, в результате взаимодействия субстрата (селектанда) с относительно гидрофобной полостью циклодекстрина, причём молекула-«гость» может менять свою конформацию при комплексообразовании [355].

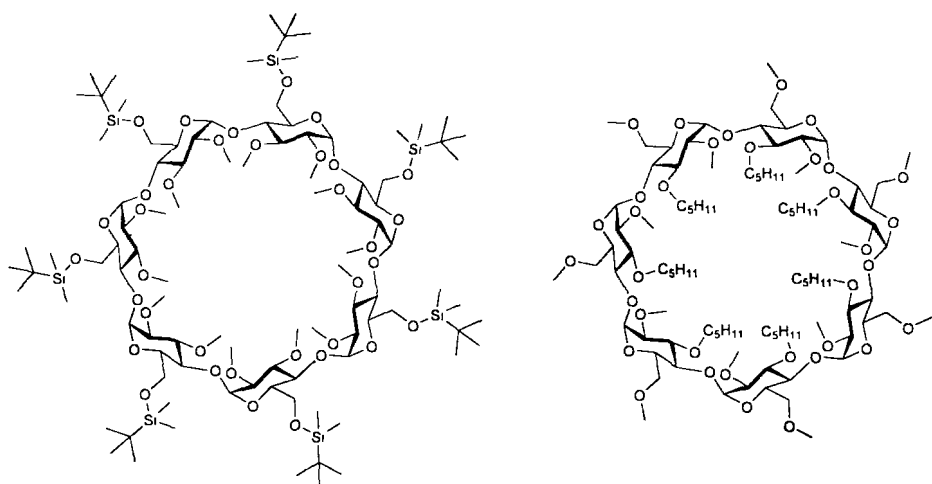
Прочность связывания менее полярных молекул, как правило, выше, чем более полярных, а поскольку объём полости в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринах различен (см. рис. 3.2), то устойчивость комплексов с тем или иным циклодекстрином зависит от соответствия размера молекулы и величины полости циклодекстрина [353]. Образование таких комплексов зафиксировано в условиях ГЖХ [356]. Вместе с тем, механизм распознавания до конца не ясен: при анализе обширной серии модельных рацемических смесей на циклодекстриновых фазах не удалось выявить зависимости удерживания от термодинамических характеристик взаимодействия селектандов с хиральным селектором [357]. Однако отсутствие детальных сведений о механизме распознавания не мешает успешно использовать фазы на основе циклодекстринов для разделения энан-

тиомеров самых разнообразных веществ. В обзорной работе [288] приведено большое число примеров анализа компонентов эфирных масел, природных и синтетических душистых веществ. Энантиоселективная хроматография на циклодекстриновых фазах играет важнейшую роль в анализе эфирных масел для определения их качества и подлинности [358]. Энантиоселективная ГЖХ имеет особое значение для стереохимического анализа терпеноидов в определении абсолютной конфигурации и энантиомерной чистоты компонентов сложных природных смесей [359].

### 3.5 Хиральные селекторы на основе модифицированных циклодекстринов

Циклодекстрины как таковые и их простейшие производные имеют высокие температуры плавления. Поскольку для работы в качестве неподвижной фазы в ГЖХ эти вещества должны находиться в жидком (*некристаллическом*) состоянии, то анализ требует высоких температур. Энантиоселективность хиральных фаз, как правило, резко падает с повышением температуры (см. раздел 3.8 на стр. 133), поэтому циклодекстрины сами по себе и их простейшие производные малопригодны для использования в капиллярной хиральной ГЖХ: при температурах, когда эти вещества переходят в жидкое состояние, они перестают быть эффективными хиральными селекторами. Одним из вариантов решения проблемы является разбавление высокоплавких производных циклодекстринов полисилоксанами, за счет чего достигается энантиоселективность при температурах ниже температур плавления чистых производных [360], причём природа полисилоксана влияет как на эффективность колонки, так и на энантиоселективность [361, 362, 363].

Лучшим решением на сегодняшний день признаётся использование некоторых особым образом замещённых *низкоплавких производных циклодекстринов*. Начало работ в этом направлении было положено Вильфридом Кёнигом (Wilfried A. König) в 1988 году [364, 365, 366, 367], когда были синтезированы производные циклодекстрина, которые являются жидкими или воскоподобными при комнатной температуре, обладают высокой термостабильностью, хорошо растворимы в малополярных органических растворителях и полисилоксанах, обладают высокой энантиоселективностью в отношении широкого круга низкомолекулярных веществ. Впоследствии было синтезировано множество представителей подобного рода производных, многие из них оказались весьма эффективными в энантиоселективном анализе и с тем или иным успехом используются в хиральной ГЖХ летучих растительных ве-



гептакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин

гептакис(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-*н*-пентил)- $\beta$ -циклодекстрин

Рис. 3.3. Строение молекул производных  $\beta$ -циклодекстрина для энантиоселективной газовой хроматографии

ществ [368, 369, 370, 371, 372, 373, 338].

По всей вероятности, среди всех синтезированных к настоящему времени низкоплавких производных циклодекстринов два вещества — гептакис-(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-*н*-пентил)- $\beta$ -циклодекстрин и гептакис-(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин являются на сегодняшний день наиболее популярными хиральными селекторами, на которых выполнено наибольшее число успешных разделений терпеновых соединений и компонентов эфирных масел. Структуры молекул этих производных показаны на рис. 3.3.

Модифицированные циклодекстрины, как правило, не используются в чистом виде как энантиоселективные фазы, а применяются в виде растворов в ахиральных фазах. Особый интерес представляют производные, в которых содержится *трет*-бутилдиметилсилильная группа, так как такие производные лучше смешиваются с получившими широкое распространение в капиллярной газовой хроматографии различными полисилоксанами, что облегчает приготовление и использование энантиоселективных фаз. Хотя в таких фазах полисилоксановую компоненту и называют разбавителем, она не является вполне инертной для хроматографического процесса: фазы, приготовленные на основе одного и того же хирального селектора, но с использованием различных полисилоксановых разбавителей показывают несколько различающуюся энантиоселективность (см., например, работы [362, 374, 375, 363, 376]). Как уже упоминалось выше, энантиоселективность хиральной фазы сильно

зависит от температуры: как правило, чем ниже температура анализа, тем выше энантиоселективность. Неполярные и малополярные полисилоксаны в качестве разбавителей производных циклодекстринов обеспечивают более низкую температуру анализа и, как следствие этого, более высокую энантиоселективность [377]. На энантиоселективность колонки с хиральной фазой оказывает влияние также соотношение циклодекстринового селектора и разбавителя. Так, для фазы, содержащей 20, 40 или 60% октакис-(2,6-ди-*O*-*n*-пентил-3-*O*-бутаноил)- $\gamma$ -циклодекстрина, максимальная величина фактора разделения для одних энантиомеров достигается при 60% селектора, для других — при 40% [378].

В ряду производных 2,3-ди-*O*-алкил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилильных производных циклодекстринов размер алкильного заместителя заметно влияет на хроматографические характеристики хиральных фаз. Как следует из результатов специального исследования, изложенного в работе [377], метильное и этильное производные — гептакис-(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин и гептакис-(2,3-ди-*O*-этил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин соответственно — демонстрируют схожие свойства в плане энантиоселективности, хотя 2,3-ди-*O*-этильное производное позволяет получать колонки с большей разделяющей способностью и чуть более высокой энантиоселективностью за счёт снижения температуры анализа, в то время как 2,3-ди-*O*-пентильное производное даёт значительно худшие результаты.

### 3.6 Синтез замещенных производных циклодекстринов

Несмотря на то, что готовые капиллярные колонки для хиральной ГЖХ есть в прайс-листах многих поставщиков газо-хроматографического оборудования, исследователи до сих пор готовят фазы и колонки самостоятельно, в том числе и с целью разработки новых более селективных и эффективных колонок. Синтез производных циклодекстринов обсуждается в ряде обзорных статей [379, 380]. Известно 2 эффективных метода модификации всех первичных гидроксильных групп циклодекстринов. Первый непрямой метод включает (1) защиту всех (первичных и вторичных) гидроксильных групп, (2) селективное снятие защиты только с первичных гидроксильных групп, (3) модификацию первичных гидроксильных групп, (4) снятие защиты с вторичных гидроксильных групп. Второй метод основан на прямой селективной активации первичных групп через трифенилфосфониевые соли с последующим замещением на азид-ион [381]. Описан синтез так называемых «несиммет-

ричных» замещённых циклодекстринов, в которых модификации подвергнут единственный углеводный фрагмент молекулы [382]. Стратегия синтеза такого рода производных включает (1) раскрытие цикла полностью *O*-метилованного циклодекстрина, (2) удлинение углеводной цепи на одну единицу за счёт присоединения заранее модифицированного моносахаридного фрагмента и (3) макроциклизацию с образованием нового циклодекстринового производного, имеющего в цикле на одно углеводное звено больше, чем у исходного циклодекстрина.

Всё же из множества известных к настоящему времени разнообразных синтетических соединений ряда циклодекстринов в хиральной ГЖХ находят применение простейшие производные, полученные путём замены атомов водорода гидроксильных групп при С-2, С-3 и С-6 на алкильные, ацильные и алкилсилильные группы.

Энантиоселективность циклодекстриновых фаз зависит от размера полости циклодекстрина, а также от природы и количества заместителей в положениях 2, 3 и 6 остатков глюкозы в молекуле циклодекстрина [345, 347]. В некоторых случаях порядок элюирования энантиомеров может меняться в зависимости от размера циклодекстрина [345]. По-видимому, тип и положение заместителей играют сопоставимо важную роль [383, 384]. Даже небольшие изменения в строении молекулы производного циклодекстрина могут значительно повлиять на энантиоселективность фазы, поэтому следует помнить, что не до конца доведённые реакции замещения при синтезе производных часто дают смеси производных циклодекстрина, а потому синтез следует тщательно контролировать на всех стадиях для получения однозначных результатов [385], и полученный продукт должен быть полностью охарактеризован во избежание проблем с воспроизводимостью последующего энантиоселективного анализа [386].

Глюкопиранозные фрагменты  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов близки по реакционной способности, поэтому описанные в литературе методы синтеза производных одного циклодекстрина могут быть легко адаптированы для получения аналогичных производных другого циклодекстрина, а некоторые встречающиеся в литературе различия в методиках проведения синтезов однотипных производных из разных циклодекстринов отражают некоторые различия в физико-химических свойствах исходных циклодекстринов и продуктов их превращений. Поэтому ниже мы приведём методики получения различных по типу замещения производных на примере какого-то одного циклодекстрина, имея в виду, что подобным образом могут быть синтезированы аналогичные замещённые производные и других циклодекстринов. Вместе с тем, отмечены некоторые различия в селективности при получении, например, триметилсилильных производных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов [387].

Молекула циклодекстрина представляют собой высоко симметричную структуру (симметрия  $C_6$ ,  $C_7$  и  $C_8$  для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов соответственно), в которой все моносахаридные фрагменты являются химически эквивалентными. Химическую модификацию циклодекстринов проводят по свободным гидроксильным группам. Таким образом, в молекуле циклодекстрина есть 3 типа различных по свойствам гидроксильных групп: первичные гидроксильные группы при атомах С-6, вторичные гидроксильные группы при атомах С-2 и вторичные гидроксильные группы при атомах С-3 фрагмента глюкопиранозы. Первичная гидроксильная группа при атоме С-6 является пространственно наиболее доступной, поэтому при использовании объёмистых реагентов можно селективно получать модифицированные по О-6 производные. С другой стороны, вторичная гидроксильная группа при атоме С-2 является наиболее кислой за счёт отрицательного индуктивного эффекта соседней ацетальной функции, что даёт возможность получать преимущественно О-2 производные при контролируемой основности реагентов.

Циклодекстрины и их производные перед проведением синтезов, как правило, освобождают от остатков воды, которую удаляют многочасовым нагреванием (100°C) в высоком вакууме (0.001 мм рт.ст.) или же лиофильной сушкой.

Возможности синтеза различных О-замещённых производных циклодекстринов показаны на рисунке 3.4.

### 3.6.1 Получение 2,3,6-три-О-алкилпроизводных

Получение полностью замещённых производных циклодекстринов не представляет трудности, и единственная проблема, которую приходится решать в ходе синтеза, состоит в обеспечении избытка реагента и достаточной продолжительности процесса для полноты модификации всех гидроксильных групп. Перметилированный  $\beta$ -циклодекстрин [360, 388, 389, 390] и пер-*n*-пентилированные циклодекстрины [364, 370] получили наибольшее распространение среди подобного рода соединений.

### 3.6.2 Модификация гидроксила О-6

При введении объёмистых заместителей в первую очередь реагирует наиболее пространственно доступная первичная гидроксильная группа при атоме С-6, поэтому для селективного получения О-6 производных реакцию проводят в мягких условиях с эквивалентным количеством реагента. Так, при обработке  $\beta$ -циклодекстрина и  $\gamma$ -циклодекстрина 7.7 и 8.8 эквивалентами *трет*-бутилдиметилсилилхлорида соответственно (10% мольный избыток) получают 6-О-*трет*-бутилдиметилсилильные



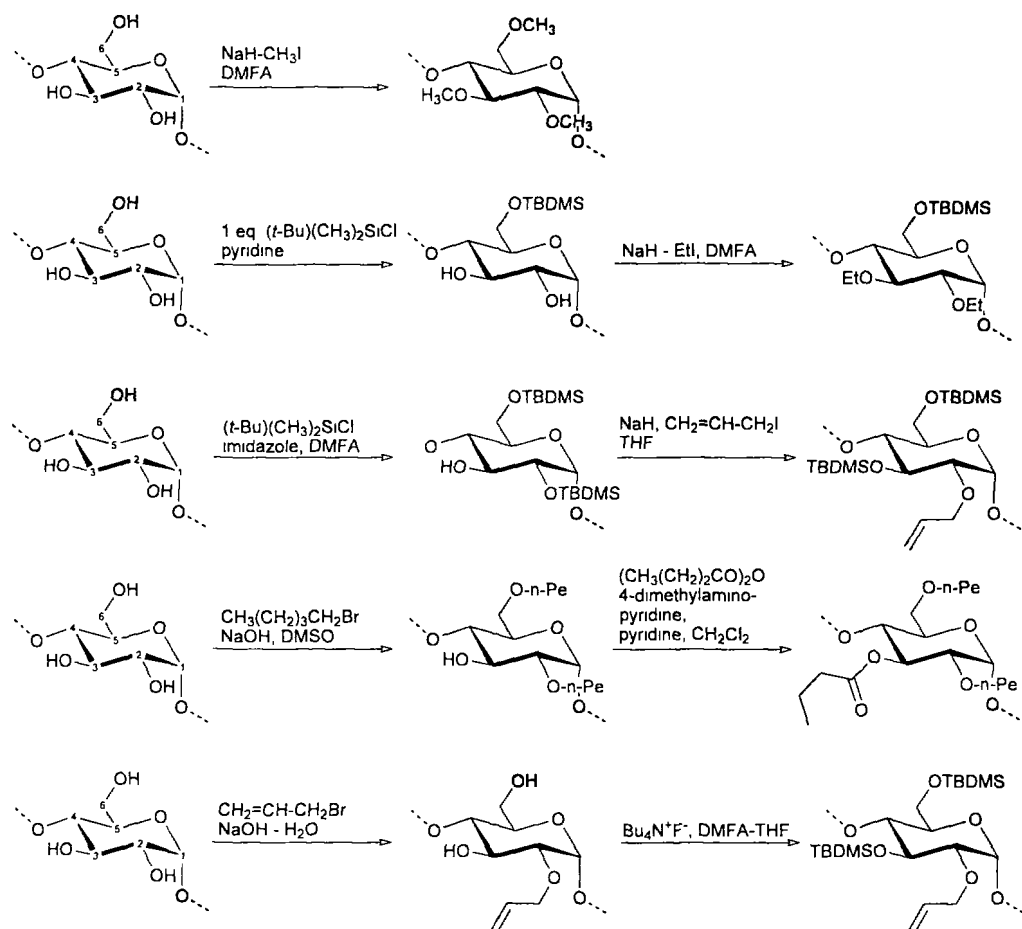


Рис. 3.4. Схемы получения *O*-замещённых производных циклодекстринов

производные с высоким выходом [391]:

**Гептакис(6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин.** К раствору сухого  $\beta$ -циклодекстрина (2.270 г) в безводном пиридине (30 мл) по каплям при перемешивании добавляют раствор трет-бутилдиметилсилилхлорида (2.321 г) в безводном пиридине (20 мл) при  $0^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь выдерживают при  $0^\circ\text{C}$  3 час и оставляют на ночь при комнатной температуре. К реакционной смеси добавляют воду, выпавший осадок собирают и промывают водой. Очистка полученного продукта колоночной хроматографией на силикагеле в системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  метанол вода (80:19:1) даёт 6-*O*-трет-бутилдиметилсилильное производное (3.23 г) с выходом 84%, которое перекристаллизовывают из метанола и получают кристаллический продукт с т.пл.  $314\text{--}318^\circ\text{C}$  (с раз-

лож.). ТСХ ( $\text{SiO}_2$ , бутанон – *n*-бутанол – вода 7:1:1):  $R_f = 0.5$ .

**Октакис(6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\gamma$ -циклодекстрин.** Обработка  $\gamma$ -циклодекстрина (2.594 г) трет-бутилдиметилсилилхлоридом (2.652 г) как описано выше даёт 6-*O*-трет-бутилдиметилсилильное производное (3.63 г) с выходом 82%. Т.пл. 268–270°C ( $\text{CHCl}_3$  – метанол, с разлож.). ТСХ ( $\text{SiO}_2$ , бутанон – *n*-бутанол – вода 7:1:1):  $R_f = 0.5$ .

Защита гидроксила *O*-6 трет-бутилдиметилсилильной группой позволяет далее проводить модификацию групп *O*-2 и *O*-3:

**Гептакис(2,3-ди-*O*-этил-6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин** [377]. NaH (0.3 г, 12.5 ммоль) перемешивают в смеси безводного ДМСО (10 мл) и безводного ТГФ (20 мл) при 50°C в атмосфере азота до прекращения выделения газообразного водорода. К полученному раствору при комнатной температуре добавляют раствор гептакис(6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрина (0.5 г, 0.25 ммоль) в смеси безводных ДМСО (50 мл) и ТГФ (20 мл). После охлаждения до комнатной температуры смесь перемешивают 2 час, охлаждают до 10°C и в течение 10 мин добавляют по каплям при перемешивании этилиодид (1 мл, 13 ммоль). После перемешивания реакционной смеси в течение ночи избыток NaH разлагают добавлением метанола, реакционную смесь выливают в ледяную воду, полученную массу трижды экстрагируют хлороформом. Объединённый органический экстракт промывают водой, сушат безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривают. Сырой продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир (40–60°C) – этилацетат (9:1) и получают гептакис(2,3-ди-*O*-алкил-6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин (210 мг, 38%) в виде белых кристаллов с т.пл. 68°C. ТСХ ( $\text{SiO}_2$ , петролейный эфир):  $R_f = 0.64$ .

### 3.6.3 Модификация гидроксильных групп *O*-2 и *O*-6

Обработка циклодекстрина избытком объёмистого реагента позволяет получать с хорошим выходом 2,6-ди-*O*-замещённые производные, как, например, в случае силилирования при действии трет-бутилдиметилхлорсилана [392]:

**Октакис(2,6-ди-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\gamma$ -циклодекстрин.** Раствор  $\gamma$ -циклодекстрина (5.0 г, 3.9 ммоль), трет-бутилдиметилхлорсилана (15.0 г, 99.5 ммоль) и имидазола (13.0 г, 191 ммоль) в безводном ДМФА (120 мл) перемешивают 40 час при 85°C, реакционную смесь охлаждают, разбавляют гептаном и *n*-бутанолом, после чего концентрируют. Остаток обрабатывают смесью воды и хлористого метилена, органическую фазу отделяют, высушивают и концентрируют. Сырой продукт хроматографируют на силикагеле в системе толуол–этилацетат (75:1) и получают 2,6-ди-*O*-трет-бутилдиметилсилильное производное с выходом 68%. ТСХ (SiO<sub>2</sub>, гексан–этилацетат 30:1):  $R_f = 0.54$ .

Подобным образом проводят алкилирование с использованием 1-бромпентана [369]:

**Октакис(2,6-ди-*O*-пентил)- $\gamma$ -циклодекстрин.** К раствору  $\gamma$ -циклодекстрина (0.36 г, 0.28 ммоль) в безводном диметилсульфоксиде (10 мл) добавляют порошкообразный NaOH (0.4 г, 10 ммоль) и 1-бромпентан (1.24 мл, 10 ммоль). Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 дня, после чего добавляют NaOH (0.4 г, 10 ммоль) и 1-бромпентан (1.24 мл, 10 ммоль) и перемешивание продолжают еще 3 дня. Реакционную смесь выливают в воду, продукты экстрагируют дважды трет-бутилметилевым эфиром. Органический экстракт промывают водой, высушивают безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают. Остатки летучих веществ удаляют в вакууме и получают сырой продукт (0.62 г), который хроматографируют на силикагеле в системе толуол–этилацетат (9:1) и получают кристаллический октакис(2,6-ди-*O*-пентил)- $\gamma$ -циклодекстрин (0.154 мг, 23%).

Сходным образом получают длинноцепные производные [393]:

**Гептакис(2,6-ди-*O*-нонил-3-*O*-трифторацетил)- $\beta$ -циклодекстрин.** Смесь NaN (0.20 г, 8.0 ммоль) и 50 мл ДМСО нагревают 2 ч при 70°C в атмосфере азота. Смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют по каплям раствор  $\beta$ -циклодекстрина (3.0 г, 2.6 ммоль) в ДМСО. Реакционную смесь выдерживают 2 ч при 70°C, затем охлаждают до температуры ниже 20°C, добавляют по каплям 1-бромнонан (1.3 мл, 11 ммоль), смесь перемешивают при комнатной температуре в течение ночи. Гашение смеси проводят

добавлением воды (50 мл). Органическую фазу экстрагируют диэтиловым эфиром (3×10 мл). Объединенный органический экстракт промывают водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и водой до нейтральной реакции и сушат безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления растворителя в вакууме остаток растворяют в 30 мл сухого ТГФ, добавляют трёхкратный мольный избыток  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  (1.5 мл, 11 ммоль), полученную смесь кипятят с обратным холодильником 5 дней. Реакционную смесь выливают в смесь воды и льда и экстрагируют хлороформом (3×10 мл). Объединенный хлороформный экстракт промывают водой и сушат безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Сырой продукт очищают колоночной хроматографией на  $\text{SiO}_2$  (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – *n*-гексан 2 : 1 по объёму). Для обеспечения полноты превращения очищенный продукт растворяют в ТГФ, добавляют небольшой избыток  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  и кипятят с обратным холодильником 4 ч. Обработку реакционной смеси проводят описанным выше образом.

Если силилирование проводить в мягких условиях с небольшим избытком реагента, то появляется возможность получать производные, в молекулах которых все первичные гидроксильные группы при C-6 и лишь одна группа при C-2 защищены *трет*-бутилдиметилсилильными фрагментами [383]:

**Гексакис(6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)моно(2,6-ди-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин.**

К раствору лиофилизированного  $\beta$ -циклодекстрина (6.0 г, 6.2 ммоль) в безводном пиридине (150 мл) добавляют при перемешивании при 0°C *трет*-бутилдиметилхлорсилан (8.5 г, 56 ммоль). Реакционную смесь осторожно нагревают при перемешивании до комнатной температуры. Через 15 час смесь охлаждают до 0°C, добавляют порцию *трет*-бутилдиметилхлорсилана (0.5 г, 3.3 ммоль), нагревают до комнатной температуры. Такую же порцию *трет*-бутилдиметилхлорсилана добавляют через 38 час. Через 3 дня реакцию останавливают, прибавляя холодную воду (300 мл). Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой и высушивают. Сырой продукт растворяют в хлороформе, после чего растворитель упаривают, пиридин удаляют отгонкой с толуолом в вакууме. Остаток хроматографируют на силикагеле в системе хлороформ–метанол (9:1→4:1) и получают требуемое производное (3.1 г, 1.5 ммоль) с выходом 24%. ТСХ ( $\text{SiO}_2$ , хлороформ–метанол 4:1):  $R_f = 0.68$ .

### 3.6.4 Модификация гидроксила O-3

Гидроксильная группа O-3 в циклодекстринах является наименее активной, поэтому получение O-3-замещённых производных напрямую не представляется возможным. Введение заместителя к атому O-2 создаёт дополнительные затруднения для реакций по гидроксилу O-3, что проявляется в необходимости длительного проведения реакции для полного завершения модификации, как видно на примере синтеза 3-O-бутирил-2,6-ди-O-пентил-производного [369]:

**Октакис (3-O-бутирил-2,6-ди-O-пентил)-γ-циклодекстрин.** К раствору октакис(2,6-ди-O-пентил)-γ-циклодекстрина (91.6 мг, 37.8 мкмоль) и 4-диметиламинопиридина (1.6 мг, 13.2 ммоль) в безводном хлористом метиле (3 мл) в атмосфере азота добавляют триэтиламин (84 мкл, 0.6 ммоль) и ангидрида масляной кислоты (103 мкл, 0.53 ммоль). Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 2 дня, после чего добавляют новую порцию триэтиламина (84 мкл, 0.6 ммоль) и ангидрида масляной кислоты (103 мкл, 0.53 ммоль) и продолжают кипячение ещё 8 дней. Избыток реагентов и все летучие вещества удаляют в токе азота, остаток обрабатывают *трет*-бутилметиловым эфиром, органический экстракт промывают последовательно водой, водным раствором NaHCO<sub>3</sub>, водным раствором NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и вновь водой, высушивают безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают. Остаток сушат в вакууме при 60°C и получают 260 мг сырого продукта, который очищают колоночной хроматографией на силикагеле (толуол–этилацетат 5:1) и получают октакис (3-O-бутирил-2,6-ди-O-пентил)-γ-циклодекстрин (57.9 мг, 51%) в виде вязкого масла.

### 3.6.5 Модификация гидроксила O-2

Поскольку гидроксильная группа O-2 является наиболее кислой среди гидроксильных групп циклодекстринов, моно-2-O-алкил замещённые производные получают обработкой циклодекстрина диметилсульфатом, диэтилсульфатом или аллилбромидом в водном растворе гидроксида натрия. Получаемые таким способом продукты содержат моно- и ди-алкильные производные, поэтому для выделения чистых продуктов требуется тщательная очистка, которую проводят путем фракционной кристаллизацией из воды-толуола с последующей колоночной хроматографией и в завершение — кристаллизацией из воды [394]:

Диметилсульфат (2.7 мл, 29 ммоль), диэтилсульфат (1.9 мл, 14 ммоль) или аллилбромид (1.56 мл, 18 ммоль) прибавляют к раствору гидрата  $\beta$ -циклодекстрина (47 г, 36 ммоль) в водном растворе NaOH (0.37 М, 180 мл, 66 ммоль). Реакционную смесь перемешивают сначала 10 час при 0°C, затем — 10 час при 24°C, после чего нейтрализуют добавлением серной кислоты, приливают толуол (15 мл) и перемешивают 4 час при 0°C. Выпавший осадок отделяют и подвергают многоступенчатой очистке.

ТСХ ( $\text{SiO}_2$ , *n*-пропанол – этилацетат – вода – концентрированный водный аммиак 6:1:3:1):  $R_f = 0.24$  (моно-2-*O*-метил), 0.26 (моно-2-*O*-этил), 0.36 (моно-2-*O*-аллил)

Некоторые моно-2-*O*-алкильные производные удобнее получать не описанным выше прямым методом, требующим трудоёмкой очистки продукта, а путём трёхстадийного синтеза, включающего (1) получение 2,6-ди-*O*-*трет*-бутилдиметилсилильного производного, (2) превращение последнего соединения в 2-*O*-замещённое-3,6-ди-*O*-*трет*-бутилдиметилсилильное производное за счёт миграции заместителя от одной гидроксильной группы к другой (*O*-2  $\rightarrow$  *O*-3), (3) снятие *трет*-бутилдиметилсилильной защиты под действием фторида тетрабутиламмония [395] или эфирата трёхфтористого бора [396].

**Октакис(2-*O*-аллил)- $\gamma$ -циклодекстрин**[392]. Раствор октакис(2-*O*-аллил-3,6-ди-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- $\gamma$ -циклодекстрина (96 мг) и тригидрата фторида тетрабутиламмония (75 мг) в смеси ТГФ–ДМФА (1.2 мл) перемешивают 14 час при комнатной температуре, реакционную смесь разбавляют *n*-бутанолом и упаривают. Остаток растворяют в толуоле, полученный раствор снова упаривают для удаления следов растворителя. Сырой продукт хроматографируют на силикагеле в системе хлороформ–метанол (6:1) и получают продукт, содержащий примесь тетрабутиламмониевой соли, для очистки от которой продукт растворяют в метаноле (5 мл) и полученный раствор перемешивают 2 час в присутствии смешанной катионо-/анионообменной смолы (1.5 г). Метанольный раствор фильтруют, упаривают, добавляют толуол, снова упаривают досуха и получают октакис(2-*O*-аллил)- $\gamma$ -циклодекстрин (39 мг, 86%). ТСХ ( $\text{SiO}_2$ , хлороформ–метанол 2:1):  $R_f = 0.53$ .

### 3.6.6 Миграция групп $O-2 \rightarrow O-3$

Некоторые функциональные группы в ходе синтеза могут мигрировать от атома  $O-2$  к атому  $O-3$ . Так, лёгкая миграция *трет*-бутилдиметилсилильной группы от атома  $O-2$  к атому  $O-3$  в ходе определённых превращений позволяет селективно получать некоторые перспективные производные [392]:

**Октакис (2 ·  $O$ -аллил-3,6-ди- $O$ -*трет*-бутилдиметилсилил)- $\gamma$ -циклодекстрин.** К раствору октакис(2,6-ди- $O$ -*трет*-бутилдиметилсилил)- $\gamma$ -циклодекстрина (8.09 г) и NaH (24 г, промыт пентаном) в безводном ТГФ (250 мл) при перемешивании и охлаждении (0°C) добавляют аллилиодид (60 мл, 110.4 г), через 30 мин смеси дают нагреться до комнатной температуры и продолжают перемешивание 2 дня. Избыток NaH разрушают добавлением метанола при 0°C, реакцию смесь концентрируют, остаток размешивают со смесью гексана и воды, органическую фазу отделяют, высушивают и концентрируют. Сырой продукт хроматографируют на силикагеле в системе гексан–толуол (7:2→5:2) и получают 2- $O$ -аллил-3,6-ди- $O$ -*трет*-бутилдиметилсилильное производное (3.49 г, выход 39%). ТСХ ( $\text{SiO}_2$ , гексан–толуол 5:3):  $R_f = 0.67$ .

### 3.6.7 Синтез $O$ -пропильных производных

$O$ -Пропильные производные удобнее получать гидрированием соответствующих аллильных производных. Это относится как к простейшим производным (моно-2- $O$ -пропильным производным [394]), так и полностью замещённым циклодекстринам [392]:

**Октакис (2- $O$ -пропил-3,6-ди- $O$ -*трет*-бутилдиметилсилил)- $\gamma$ -циклодекстрин [392].** Реакционную смесь, состоящую из раствора октакис(2- $O$ -аллил-3,6-ди- $O$ -*трет*-бутилдиметилсилил)- $\gamma$ -циклодекстрина (208 мг) в этилацетате и катализатора (10%Pd–C, 206 мг) выдерживают в атмосфере водорода (25 атм.) 1 час при комнатной температуре. Смесь фильтруют, фильтрат упаривают, остаток хроматографируют на силикагеле в системе гексан–толуол (8:1→6:1) и получают октакис(2- $O$ -пропил-3,6-ди- $O$ -*трет*-бутилдиметилсилил)- $\gamma$ -циклодекстрин (140 мг, выход 67%). ТСХ ( $\text{SiO}_2$ , гексан–толуол 12:5):  $R_f = 0.73$ .

### 3.7 Оптимизация циклодекстринового хирального селектора

Для анализа сложных смесей, в состав которых входят хиральные вещества разной полярности и с различными функциональными группами, порой требуется применение двух-трёх хиральных фаз с различной энантиоселективностью для разделения всех пар энантиомеров. В последние годы предложено несколько подходов для объединения полезных свойств двух и более индивидуальных производных циклодекстринов [383, 397, 398, 399]. Простейшее решение — использование смеси взаимодополняющих друг друга по энантиоселективности циклодекстриновых производных для приготовления смешанной энантиоселективной фазы. Такой подход был с успехом использован для одновременного (то есть в рамках одного анализа) разделения энантиомеров соединений различных групп: монотерпеновых углеводов, спиртов, кетонов и лактонов [398] и при анализе эфирных масел из лаванды и некоторых цитрусовых [400].

Другой метод оптимизации свойств хирального циклодекстринового селектора состоит в селективном замещении некоторых заместителей. Так, разделяющие свойства двух производных — гептакис-(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрина и гептакис-(2,3-ди-*O*-ацетил-6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрина удалось объединить в одном соединении путём замены части метильных групп на ацетильный заместитель. Полученное таким способом производное гептакис-(6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрина имеет в положениях С-2 и С-3 *O*-метильные и *O*-ацетильные заместители и сочетает в себе разделяющие свойства индивидуальных 2,3-ди-*O*-метил- и 2,3-ди-*O*-ацетилпроизводных [383, 401]. Подобным же образом полезные свойства 2,3-ди-*O*-метил- и 2,3-ди-*O*-ацетил-6-*O*-трет-гексилдиметилсилил- $\gamma$ -циклодекстрина были объединены путём получения соединения, в котором одновременно присутствуют 2-*O*-метил-3-*O*-ацетил- и 2-*O*-ацетил-3-*O*-метил-6-*O*-трет-гексилдиметилсилилзамещённые фрагменты  $\gamma$ -циклодекстрина [397].

Расширить энантиоселективность колонки удаётся за счет смешения двух хиральных селекторов различной природы. В работе [402] показано, что добавка хирального неполимерного селектора Lipodex E (октакис-(3-*O*-бутаноил-2,6-ди-*O*-*n*-пентил)- $\gamma$ -циклодекстрина) к полимеру на основе *L*-валина даёт смешанную фазу, обладающую хорошей энантиоселективностью по отношению к более широкому кругу пар энантиомеров, чем каждый отдельно взятый хиральный селектор, причём для всех тестированных соединений факторы разделения энантиомеров на смешанной фазе имеют усредненные по двум фазам значения.



Так, линалоол не удаётся разделить на колонке с фазой на основе *L*-валина ( $\alpha$  1.00), но удаётся разделить на колонке с фазой Lipodex E ( $\alpha$  1.05). Смешанная фаза также позволяет разделить энантиомеры линалоола, но фактор разделения ( $\alpha$  1.02) при этом оказывается меньше, чем для Lipodex E, но больше, чем для фазы на основе *L*-валина. Описано получение и исследование селективности хиральных фаз, построенных на основе 6-*O*-трет-гексилдиметилсилил- $\beta$ -циклодекстрина, у которого есть заместители в виде остатков (*R*)- $\alpha$ -метокси-1-(трифторметил)-фенилуксусной кислоты или (*S*)-2-метилбутилового спирта [403].

В работе [404] показано, что при переходе от хиральных фаз на основе производных  $\beta$ -циклодекстрина к фазам на основе  $\alpha$ -циклодекстрина уменьшаются относительные времена удерживания кислородсодержащих производных — компонентов эфирных масел. На примере 22 соединений показано, что изменение в относительных временах удерживания (по сравнению с *n*-ундеканом) зависит от строения молекул анализируемых соединений, что может быть использовано в ходе предварительного анализа неизвестных соединений для определения принадлежности к той или иной структурной группе [404].

В направлении разработки более универсальных фаз для энантио-ГЖХ создаются комбинированные (гибридные) фазы, как, например, фаза, которая представляет собой поли(гидроксиметил)диметилсилоксан, к которому химически привиты каликсарен с «висячими» диамидными группами<sup>2</sup> на основе *L*-валина и полиметилированный  $\beta$ -циклодекстрин. Такая комбинированная фаза Chirasil-Calixval-Dex сохраняет энантиоселективность, характерную для каждого из отдельных компонентов, и сочетает в себе разделяющие свойства за счёт образования водородных связей (каликсареновые фрагменты) и за счёт включения (циклодекстриновые фрагменты), что обеспечивает

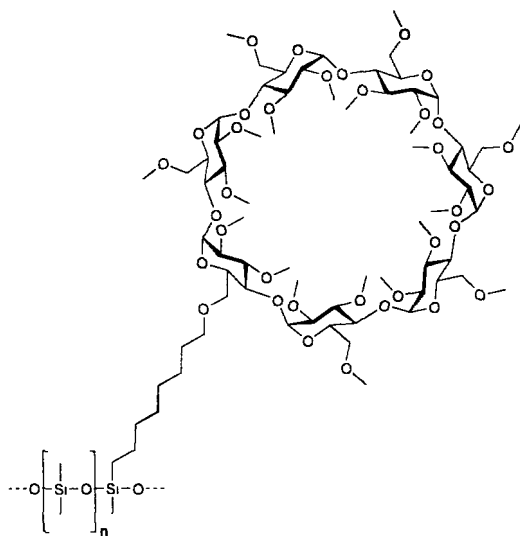


Рис. 3.5. Строение фазы Chirasil-DEX на основе моно-6-*O*-октаметиленперметил- $\beta$ -циклодекстрина

<sup>2</sup> англ.: pendant *L*-valine diamide groups

разделение как неполярных соединений (углеводородов), так и полярных производных аминокислот [399].

Тенденции в совершенствовании циклодекстриновых фаз связаны в настоящее время с созданием фаз, в которых хиральный селектор химически связан с полисилоксановой основой, а оптически активная неподвижная фаза химически связана с внутренней поверхностью колонки [405]. Колонки подобного типа из-за прочного удержания фазы в колонке более долговечны, характеризуются высокой стабильностью работы, могут быть промыты растворителями в целях регенерации [338]. Примером фазы с химически связанным селектором циклодекстринового типа является фаза Chirasil-DEX — моно-6-*O*-октаметилперметил- $\beta$ -циклодекстрин, химически привитый к диметилполисилоксану (рис. 3.5), которая описана как удобная достаточно стабильная фаза для энантиоселективного анализа разнообразных соединений [406]. Подобным образом устроена фаза Chirasil- $\gamma$ -dex, представляющая собой октакис-(2,6-ди-*O*-*n*-пентил-3-*O*-бутаноил)- $\gamma$ -циклодекстрин, привитый к полиметилполисилоксану посредством октаметиленового спейсера [378].

## 3.8 Температура анализа

Современные коммерчески доступные капиллярные колонки с фазами на основе замещённых циклодекстринов позволяют работать в интервале температур от +10 до +250 °C, что достаточно для анализа летучих алифатических, циклоалифатических и ароматических соединений, моно- и сесквитерпеноидов, а также дитерпеновых углеводородов, а иногда - и некоторых наиболее летучих кислородсодержащих дитерпеноидов типа дитерпеновых альдегидов, спиртов, простых и сложных эфиров. Термолабильные соединения, такие как, например, производные фурана, можно разделять на циклодекстриновых фазах в условиях суперкритической хроматографии при 45 °C при давлении двуокиси углерода 200 кг/см<sup>2</sup> [407].

На многочисленных примерах показано, что энантиоселективность циклодекстриновых фаз обычно возрастает с уменьшением температуры, при которой проводят газо-хроматографическое разделение. Поэтому важная рекомендация для достижения наилучших результатов состоит в том, что следует не увеличивать, а наоборот, уменьшать длину хроматографической колонки, что позволяет снизить температуру анализа и, тем самым, улучшить энантиоселективность при одновременном сокращении времени анализа [375]. Известны примеры сверхбыстрого разделения энантиомеров, когда при длине колонки 50 см и комнатной температуре (26 °C) требуется менее 10 сек для полного разделения

энантиомеров [408].

В качестве иллюстрации сильного влияния температуры на энантиоселективность можно привести пример разделения энантиомеров сесквитерпена эритродиена: при 120 °C энантиомеры не разделяются совсем, а при 100 °C  $\alpha$ -фактор составляет 1.027 [293].

### 3.9 Детектирование

При газохроматографическом разделении энантиомеров используются как обычные методы детектирования (то есть разработанные и используемые в хирально-неселективной хроматографии, например, пламенно-ионизационный детектор или хемотрюминесцентный детектор при определении малых количеств серасодержащих соединений [245]), так и специфические методы, основанные на особенных свойствах зеркальных изомеров. Несмотря на то, что самым простым способом распознавания энантиомеров является измерение угла отклонения плоскости поляризованного света, поляриметрические детекторы не находят применения в энантиоселективной газовой хроматографии из-за того, что разделение на капиллярных колонках, получившее широкое распространение в хиральной ГЖХ, требует очень высокой чувствительности детектора, а такой чувствительностью поляриметрические детекторы не обладают.

Для исследования душистых свойств индивидуальных энантиомеров без их предварительного препаративного выделения используется ольфактометрическое детектирование: элюат после проведения хиральной ГЖХ делится на 2 части: одна часть поступает на «обычный» детектор (пламенно-ионизационный, масс-селективный и т.п.), другая часть через специальное устройство (англ. *sniffing port*) подается к носу специалиста, который и оценивает запах элюата [315]. В качестве примеров можно привести исследования ароматических свойств разветвленных кислот в составе ароматов сыра Пармезан и баранины [314, 315]. Ольфактометрическое детектирование играет важнейшую роль при изучении душистых продуктов. Далеко не всегда основные по содержанию компоненты вносят решающий вклад в формирование того или иного запаха. Как показано на примере анализа запаха свежесжатого апельсинового сока, огромную роль играют компоненты, которые из-за их малого содержания едва ли можно надежно идентифицировать при рутинном анализе, и их действительная роль может быть выявлена только ольфактометрическим определением [409].

Анализ энантиомерного состава индивидуальных веществ с использованием хиральной ГЖХ в настоящее время является относительно несложным и не представляет принципиальных трудностей: достаточ-

но выбрать колонку с подходящим хиральным селектором, подобрать температурный режим газо-хроматографического анализа для удовлетворительного разделения энантиомеров анализируемого вещества, при этом в качестве детектора будет вполне достаточно катарометра или пламенно-ионизационного детектора. На рис. 3.6 показаны примеры анализа веществ терпенового ряда, химическая чистота которых составляет  $\geq 99\%$ .

При анализе энантиомерно-го состава недостаточно чистых веществ, а также при определении энантиомерной чистоты компонентов в смесях бывает недостаточно катарометра или пламенно-ионизационного детектора: хроматографические пики примесей могут перекрываться с пиками энантиомеров анализируемого вещества. Разрешить часть возникающих проблем такого рода помогает использование масс-селективного детектора, и хиральная хромото-масс-спектрометрия стала в последние годы очень популярным методом исследования энантиомерной чистоты компонентов эфирных масел и растительных экстрактов.

Из-за некоторых особенностей масс-селективного детектора и связанных с ними заметных различий в чувствительности по отношению к различным группам веществ, количественный анализ методом хромото-масс-спектрометрии представляет известные трудности. В противоположность этому, количествен-

ный анализ энантиомерного состава компонентов методом хиральной хромото-масс-спектрометрии осуществляется очень легко, то есть прямым методом без использования корректирующих коэффициентов или коэффициентов чувствительности, поскольку энантиомеры ведут се-

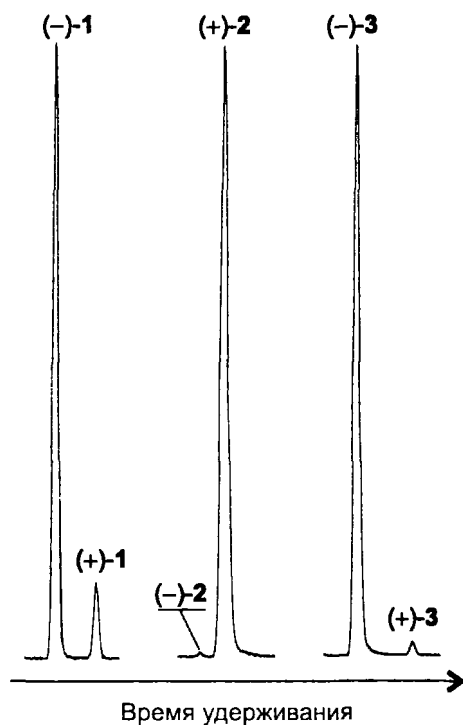


Рис. 3.6. Изучение оптической чистоты индивидуальных соединений методом хиральной ГЖХ. Колонка CycloSil-B (фаза DB-1701, импрегнированная 30% гептакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрина) 30 м  $\times$  0.25 мм (0.25  $\mu$ м), температура 50-180°C (2°/мин). Цифрами обозначены пики соединений: 1 — линалоол, 2 — камфора, 3 — борнеол

бя абсолютно идентично в масс-селективном детекторе, и соотношение площадей хроматографических пиков энантиомеров повторяет соотношение энантиомеров в анализируемой смеси.

На рисунке 3.7 показан пример анализа фракций монотерпеновых углеводов, где отсутствуют пары перекрывающихся пиков. На рисунке 3.8 показан сложный случай, возникающий при анализе достаточно сложных смесей. В природных источниках монотерпеновые углеводороды лимонен и  $\beta$ -фелландрен часто встречаются совместно и представляют собой проблемную пару веществ, поскольку на многих колонках с популярными неполярными полисилоксановыми фазами пики этих компонентов не разделяются. Эту пару удастся разделить на фазе DB-1701 (см. рис. 3.8), однако при попытке энантиоселективного анализа вновь возникает проблема: пики  $(-)$ -лимонена и  $(+)$ - $\beta$ -фелландрена не удастся разрешить.

В ряде случаев обнаружение целевых компонентов невозможно провести напрямую, и требуется получение производных (например, при анализе лабильных соединений). Так, для обнаружения  $(R)$ -3-меркапто-2-метилпропанола в красных виноградных винах фракции низкотемпературной вакуумной дистилляции подвергают ацетилированию, и целевое соединение определяют в виде  $O,S$ -диацильного производного [243]. Энантиомеры некоторых терпеновых спиртов могут быть разделены в виде  $O$ -трифторацетатных производных [369].

Особые сложности возникают при энантиоселективном анализе сесквитерпеновых соединений, смеси которых, в отличие от приведенного выше примера анализа смеси монотерпеноидов, не поддаются прямому энантиоселективному анализу из-за большой «плотности» компонентов и значительному количеству перекрывающихся пиков при хроматографировании на хиральной фазе. Однако применение техники двумерной хроматографии (см. раздел 2.8 на стр. 108) позволяет провести прямой анализ. На рисунке 3.9 показан пример анализа смеси сесквитерпеновых углеводов и определения абсолютной конфигурации и оптической чистоты  $\beta$ -бизаболена: первичное хроматографирование на колонке с полисилоксановой фазой, вторичное хроматографирование фракции 26.60-26.70 мин на колонке с фазой на основе  $\beta$ -циклодекстрина. Заметим, что прямой анализ в одномерном варианте фракции сесквитерпеновых углеводов не даёт результата, поскольку смесь содержит помимо  $\beta$ -бизаболена также и все другие изомерные бизаболены:  $(Z)$ - $\alpha$ -,  $(E)$ - $\alpha$ -,  $(Z)$ - $\gamma$ - и  $(E)$ - $\gamma$ -бизаболены, которые мешают анализу энантиомеров  $\beta$ -бизаболена.

Разработаны варианты ускоренного анализа энантиомерного состава методом двумерной хиральной ГЖХ: использование короткой (1 м) колонки с циклодекстриновой фазой позволяет достичь удовлетвори-

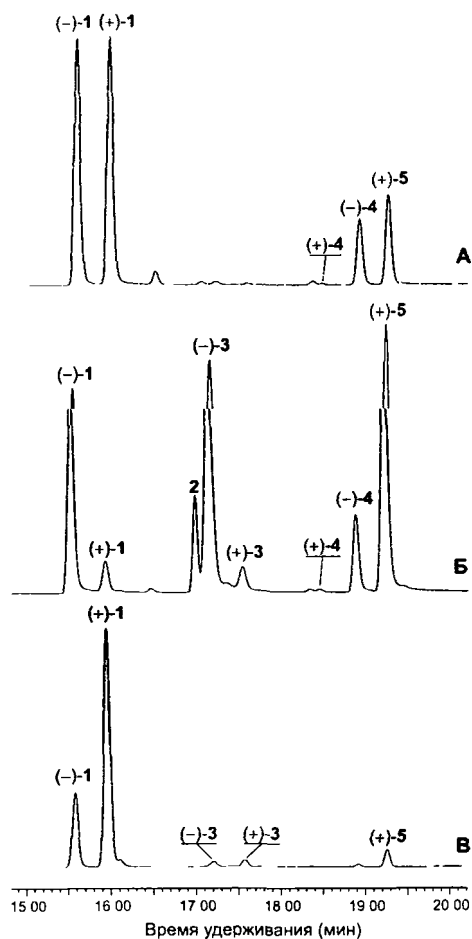


Рис. 3.7 Энантиоселективная хромато-масс-спектрометрия монотерпеновых углеводородов кедр сибирского *Pinus sibirica* Du Tour. (А), ели сибирской *Picea obovata* Ledeb. (Б) и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. (В). Колонка CycloSil-B 30 м × 0.25 мм (0.25  $\mu$ м), температура 50-180°C (2°/мин). Цифрами обозначены пики соединений: 1 –  $\alpha$ -пинен, 2 –  $\beta$ -мирцен, 3 – камфен, 4 –  $\beta$ -пинен, 5 – 3-карен

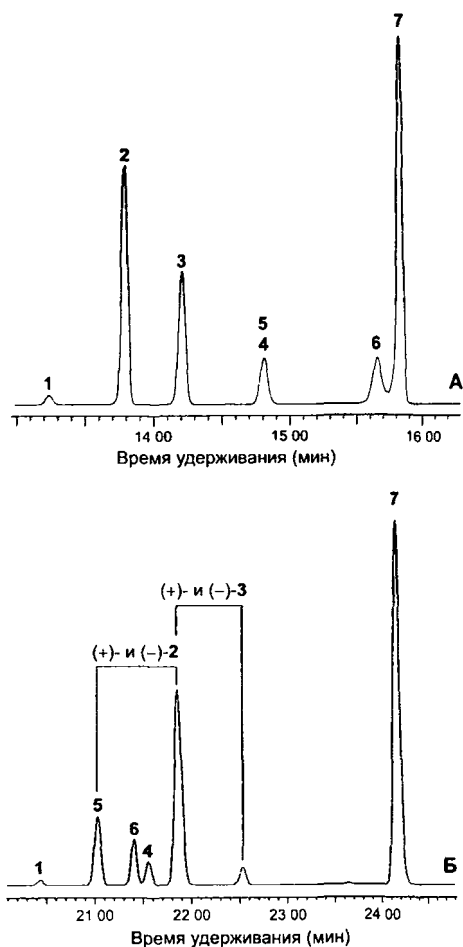


Рис. 3.8. Фрагмент хроматограммы фракции монотерпеновых углеводородов эфирного масла *Seseli buchtormense* (Fischer ex Sprengel) W Koch: А колонка DB-1701 30 м × 0.25 мм (0.25  $\mu$ м), температура 50-220°C(2°/мин). Б Колонка CycloSil-B 30 м × 0.25 мм (0.25 мкм), температура 50-180°C (2°/мин). Цифрами обозначены пики соединений: 1 –  $\alpha$ -терпинен, 2 лимонен, 3  $\beta$ -фелландрен, 4 *n*-цимол, 5 *цис*- $\beta$ -оцимен, 6 *транс*- $\beta$ -оцимен, 7 –  $\gamma$ -терпинен

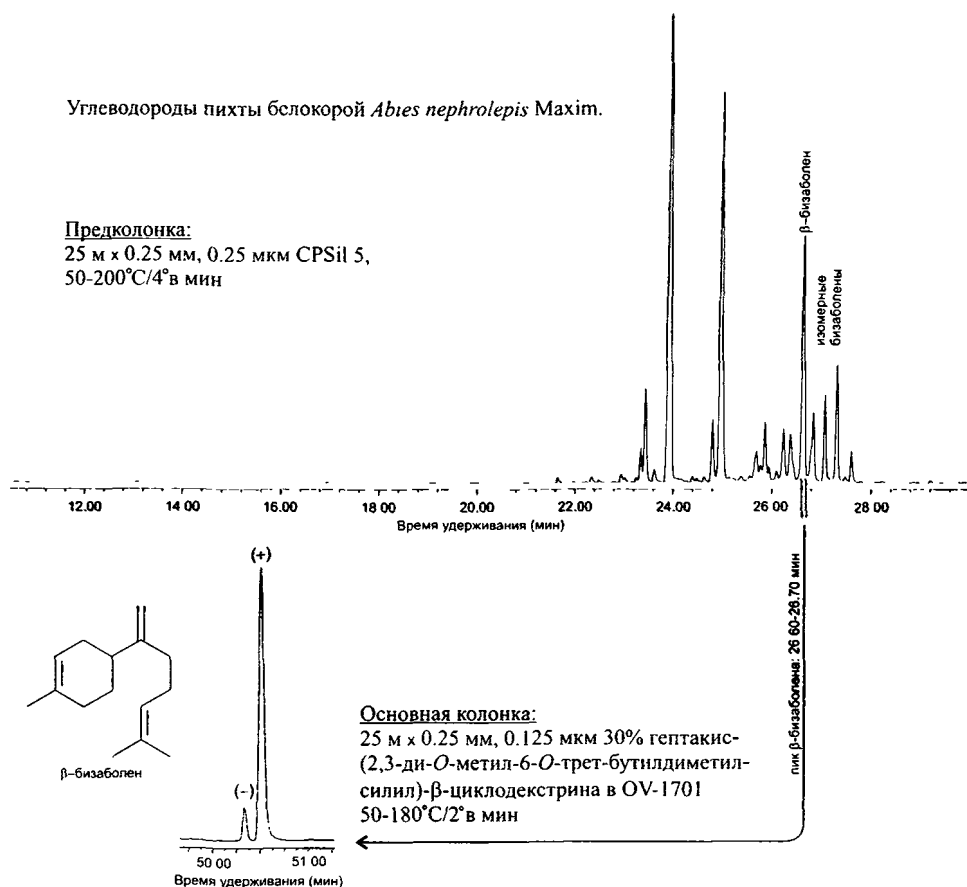


Рис. 3.9. Определение абсолютной конфигурации и оптической чистоты β-бизаболена в сумме сесквитерпеновых углеводородов пихты белокорой *Abies nephrolepis* Maxim. двумерной хроматографией

тельного разделения энантиомеров лимонена всего за 8 секунд (!), а за время 8-9 мин удастся определить энантимерный состав всех монотерпеновых соединений бергамотового масла [410].

### 3.10 Препаративная хиральная ГЖХ

Препаративное разделение энантиомеров летучих природных соединений методом хиральной ГЖХ с использованием циклодекстриновых фаз проводится на набивных колонках, заполненных твёрдым носителем с нанесённым слоем модифицированного циклодекстрина в качестве неподвижной фазы, и позволяет получать миллиграммовые количества индивидуальных энантиомеров [411].

Препаративная хиральная ГЖХ имеет некоторые особенности, дик-

туемые тем обстоятельством, что наилучшая энантиоселективность достигается, как правило, при минимальных температурах анализа (см. раздел 3.8). Чтобы проводить разделение при минимально возможных температурах используют, во-первых, насадку с относительно малым (в сравнении с «обычными» препаративными колонками) содержанием неподвижной фазы, во-вторых, применяют достаточно короткие колонки, в-третьих, разделение проводят при расходах газа-носителя, в 3-4 раза превышающих оптимальные. Очевидно, что понижение температуры анализа приводит к увеличению времени удерживания компонентов, поэтому используют малое содержание неподвижной фазы, короткие колонки и повышенную скорость газа-носителя. Увеличение расхода газа-носителя приводит к незначительной потере эффективности разделения, но в целом с лихвой компенсируется выигрышем в энантиоселективности за счёт понижения температуры.

Препаративная хиральная ГЖХ обычно осуществляется на стальной капиллярной колонке длиной 1.8–2.0 м и внутренним диаметром 4–5 мм, заполненной твёрдым носителем (например, Chromosorb W/HP с размером зерен 100–120 mesh), на который нанесена в количестве 2–6% неподвижная фаза, представляющая собой раствор 20–50% модифицированного циклодекстрина (гептакис(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-пентил)- $\beta$ -циклодекстрин [412], гептакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-гексил)- $\beta$ -циклодекстрин [413], октакис(2,3-ди-*O*-пентил-6-*O*-метил)- $\gamma$ -циклодекстрин [414], гептакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрин [415], октакис(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-пентил)- $\gamma$ -циклодекстрин [415]) в полисилоксане (OV-1701 [416], PS-086 [414], SE-52 [415]). Расход газа-носителя составляет 200–400 мл/мин, 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 разделения следует подобрать таким образом, чтобы обеспечить величину фактора разделения 1.1 и более, что позволит получать энантиомеры с оптической чистотой не менее 90%.

В таких условиях за одно прохождение удаётся разделить 1–2 мг рацемического вещества, а несколько повторностей обеспечивают миллиграммовые количества чистых энантиомеров (до 97% е.е.), чего вполне достаточно для определения знака оптического вращения и, таким образом, порядка элюирования энантиомеров, а также для биологического тестирования и фармакокинетических исследований [411].

**Пример выделения энантиомеров кариофиллена**[414].  
Стальная капиллярная колонка  $l = 2$  м,  $\varnothing = 5.1$  мм; твёрдый носитель — Chromosorb W-HP (Merck) с 6% неподвижной фазы; неподвижная хиральная фаза — смесь 1:1 октакис(2,3-



ди-*O*-*n*-пентил-6-*O*-метил)- $\gamma$ -циклодекстрина и полисилоксана PS-086; газ-носитель — гелий, расход газа — 240 мл/мин; проба — раствор 2 мг синтетического рацемического кариофиллена в 60 мкл гексана; температура термостата колонки — 100-150°C (2°/мин), кариофиллен элюируется приблизительно через 12 мин.

Известны примеры препаративного разделения энантиомеров с использованием капиллярных колонок большого внутреннего диаметра (0.53 мм) с увеличенной толщиной слоя неподвижной фазы [417, 418], что даёт выигрыш в разделяющей способности по сравнению с набивными колонками. Однако такой приём не получил пока широкого распространения, по-видимому, из-за довольно сложного технического оформления и трудоёмкости эксперимента, связанного с низкой ёмкостью капиллярных колонок по сравнению с набивными.

Среди летучих растительных веществ есть газообразные вещества, 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 [419].

### 3.11 Идентификация энантиомеров

Надёжное отнесение пиков оптических изомеров имеет решающее значение в энантиоселективной хроматографии. Поскольку механизм энантиодифференциации при взаимодействии хирального селектора с парой энантиомеров не ясен, в настоящее время практически невозможно заранее предсказать порядок элюирования энантиомеров. Помимо этого, селективность колонок зависит в том числе и от условий хроматографирования, что делает идентификацию энантиомеров весьма непростой задачей. Обычно для надёжного отнесения пиков требуется, по крайней мере, два образца. Первый образец должен содержать оба энантиомера (предпочтительней является рацемическая смесь). Этот образец используется для подбора оптимальных условий хроматографирования. Второй образец должен быть обогащён определённым энантиомером с тем, чтобы при анализе в оптимизированных условиях можно было определить последовательность элюирования оптических изомеров.

Многие наиболее широко распространённые монотерпеновые соединения являются коммерчески доступными продуктами как в виде рацемических смесей, так и в виде того или иного энантиомера, поэтому

приобретение их не представляет больших трудностей. Сложней обстоит дело с менее распространенными веществами: образцы этих соединений исследователям зачастую приходится готовить самостоятельно путем химического синтеза или выделять из природных смесей. Особую проблему составляют сесквитерпеновые соединения: лишь некоторые из них 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 этой связи заслуживают внимания работы, направленные на получение отдельных сесквитерпеноидов или их смесей известного состава для использования в качестве заведомых образцов в энантио-ГЖХ. Например, как было показано в работе [420], легкодоступный природный сесквитерпеновый углеводород гермакрен D может быть использован для приготовления смесей многих сесквитерпеноидов селинанового, кадалинового, эвдесманового, оппозитанового и других родственных рядов соединений, входящих в биогенетическое дерево гермакрана. Однако далеко не все важные сесквитерпены, требуемые в качестве стандартов, могут быть получены перегруппировками из известных предшественников. В качестве источников растительных сесквитерпеноидов заслуживают внимания экстракты печеночных мхов (см. раздел 1.5 на стр. 33), которые содержат разнообразные сесквитерпеновые углеводороды [421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 415] и множество их кислородсодержащих производных [430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442] и из которых могут быть выделены «необычные» энантиомеры (*ent*-сесквитерпеноиды), такие, как, например, (+)-кариофиллен [414].

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по разделению энантиомеров летучих растительных веществ, душистых и ароматических продуктов методом энантио-ГЖХ на капиллярных колонках со стационарными фазами на основе хиральных селекторов. В литературе опубликованы подборки данных по факторам разделения энантиомеров различных соединений, в том числе и природных веществ растительного происхождения, при определенных температурах на капиллярных колонках с фазами на основе октакис(6-*O*-метил-2,3-ди-*O*-пентил)- $\gamma$ -циклодекстрина [443], гептакис(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-пентил)- $\beta$ -циклодекстрина [444], октакис(3-*O*-бутирил-2,6-ди-*O*-пентил)- $\gamma$ -циклодекстрина [445], однако такие сводки данных не всегда оказываются полезными в практической работе, поскольку не содержат сведений о порядке элюирования энантиомеров. 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-ди-*O*-ацетил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрином без указания порядка выхода энантиомеров и факторов разделения описано в

работах [311, 446]. В обзоре [447] приведены сведения по разделению 260 пар энантиомеров циклопропановых производных с указанием факторов разделения, но без указания условий разделения. В работе [448] описаны результаты разделения энантиомеров  $\gamma$ - и  $\delta$ -тиолактонов жирного ряда  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$  на колонке с гептакис-(2,3-*O*-метил-6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- $\beta$ -циклодекстрином с указанием факторов разделения, но без указания порядка элюирования энантиомеров. В работе [449] приведены факторы разделения оптических изомеров различных природных и синтетических соединений, однако для многих веществ не указан порядок элюирования энантиомеров. В работе [369] приводятся результаты успешного разделения энантиомеров трифторацетатов терпеновых и нетерпеновых спиртов, а также  $\beta$ - и  $\gamma$ -лактонов жирного ряда, однако все это — без указаний порядка выхода энантиомеров, хотя и указанием факторов разделения.

### 3.12 Таблицы экспериментальных данных

В таблицах, которые вынесены в *Приложение Д* приведены систематизированные данные по разделению энантиомеров природных растительных веществ и некоторых важнейших родственных душистых и ароматических соединений: моно- и сесквитерпеноидов и родственных веществ (*Таблица Д.1* на стр. 802), сесквитерпеновых углеводов (*Таблица Д.2* на стр. 813), дитерпеноидов (*Таблица Д.3* на стр. 815) и алифатических и алициклических соединений различных групп (*Таблица Д.4* на стр. 816). Приведенные данные включают тип хирального селектора (модифицированный циклодекстрин), температурный режим хроматографирования, фактор разделения и порядок элюирования энантиомеров.

Как видно из таблиц, хиральные фазы на основе *разных* циклодекстринов ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -) *иногда* имеют *противоположную* селективность по отношению к приведённым парам энантиомеров: при переходе от одного циклодекстрина к другому может измениться порядок элюирования энантиомеров. Селективность по отношению к паре энантиомеров может также обратиться на противоположную при переходе от одного циклодекстринового селектора к другому, построенному на базе того же самого циклодекстрина, но с другим набором или положением заместителей.

## Глава 4

# Хромато-масс-спектрометрия летучих веществ растений

Газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием является в настоящее время наиболее важным методом в анализе летучих растительных веществ [2, 3, 4, 5, 6, 7], для анализа синтетических и натуральных душистых веществ [294], летучих веществ из грибов [78], почв [94, 95], осадочных отложений [99, 100], археологических материалов [109, 110, 111, 112, 113, 114] и т.д.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование полученного тем или иным способом экстракта состоит из двух этапов: (1) регистрации хромато-масс-спектрограммы приготовленного образца и (2) расшифровки полученной хромато-масс-спектрограммы. Процедура регистрации хромато-масс-спектрограмм подробным образом описана в руководствах к хромато-масс-спектрометрам и/или в руководствах к хромато-масс-спектрометрическому программному обеспечению, где обычно самым подробным образом описаны условия настройки и последовательность действий с целью получения хромато-масс-спектрограмм для образцов самой разной сложности, природы и происхождения. Поэтому на этих вопросах мы здесь останавливаться не будем. Что касается расшифровки хромато-масс-спектрограмм, то этому вопросу будет посвящён отдельный раздел 4.3.

### 4.1 Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГЖХ-МС): общие сведения

В настоящее время газовые хроматографы повсеместно оснащают масс-селективными детекторами, и популярность хромато-масс-спектрометрии, в первую очередь, вызвана тем, что использование этого гибридно-

го метода позволяет получать большое количество специфической информации. Если сравнивать с другими детекторами, то следует признать, что масс-спектрометр является более универсальным, а получаемая с его помощью информация является более специфичной. В противоположность многим другим типам детекторов, которые чувствительны только к определённым группам соединений (электронозахватный чувствителен только к галогенсодержащим соединениям, пламенно-ионизационный — к углеводородам), масс-спектрометр даёт возможность обнаруживать органические соединения любых классов. Более того, кроме собственно обнаружения вещества, масс-селективный детектор позволяет получить дополнительную информацию о веществе в виде масс-спектра электронного удара. Масс-спектры, получаемые посредством электронного удара, являются хорошо воспроизводимыми и специфичными для молекул многих органических соединений. Таким образом, хромато-масс-спектрометрия является мощным методом, который можно применять для анализа практически любой смеси органических летучих соединений. Продолжительность анализа составляет всего несколько минут, что делает хромато-масс-спектрометрию на сегодняшний день наиболее эффективным аналитическим методом.

На русском языке изданы подробные руководства по хромато-масс-спектрометрии, среди которых следует отметить в первую очередь переводную книгу [220], где есть раздел, посвящённый сочетанию капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Основы метода хромато-масс-спектрометрии даны в книге [450]. Физические основы метода хромато-масс-спектрометрии и аппаратура, способы получения масс-спектров, аналитические методы исследования состава многокомпонентных смесей, многочисленные примеры использования хромато-масс-спектрометрии для решения разнообразных задач приведены в книге [451]. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере обсуждается в книге [452].

#### **4.1.1 Масс-спектрометр как детектор: устройство и возможности**

Оснащение газового хроматографа масс-спектрометром в качестве детектора предъявляет некоторые особые требования как к хроматографической части оборудования, так и к масс-спектрометрическому детектору. Связанные с этим вопросы обсуждаются в книгах [220, 450, 451]. Масс-спектрометрический детектор является ничем иным как портативным масс-спектрометром, специально адаптированным для работы в составе газо-хроматографического комплекса. Все существующие на сегодняшний день инструментальные, теоретические и методоло-

гические принципы масс-спектрометрии подробно рассматриваются в учебно-методическом пособии [453]. Поэтому мы перескажем здесь лишь минимальный набор сведений, необходимый для понимания сути дальнейшего изложения.

Масс-спектрометр состоит из трёх основных частей: источника ионов, масс-анализатора и детектора:

- **Источник ионов.** В современной газовой хромато-масс-спектрометрии используется ионизация электронным ударом, поскольку получаемые посредством электронного удара масс-спектры органических веществ, во-первых, несут в себе информацию о структуре молекулы вещества и, во-вторых, обладают хорошей воспроизводимостью. Масс-спектры электронного удара представляют собой важнейшую характеристику органических веществ и используются для идентификации в ходе хромато-масс-спектрометрического анализа. Наиболее популярные и широко используемые в научных исследованиях масс-спектрометрические базы данных, в том числе и для исследования летучих веществ растений [2, 3, 4, 5, 7], содержат именно масс-спектры электронного удара.
- **Масс-анализатор.** Для разделения образовавшихся в ионном источнике ионов используются масс-анализаторы следующих пяти типов: 1) магнитные, 2) электростатические, 3) времяпролетные, 4) ионно-циклотронного резонанса и 5) квадрупольные [220]. Наибольшее распространение в хромато-масс-спектрометрических системах получили квадрупольные анализаторы.
- **Детектор.** В масс-спектрометрах используются различные типы детекторов, однако наиболее широко применяются электронные умножители различных типов, которые обеспечивают высокие значения усиления и позволяют детектировать очень малые ионные токи (порядка фемтоампер), что обуславливает чрезвычайно высокую чувствительность масс-спектрометров как детекторов для газовой хроматографии. Большинство современных квадрупольных масс-спектрометрических систем обеспечивает детектирование пиктограммовых количеств веществ при соотношении сигнал/шум 10:1 и более.

Квадрупольные масс-анализаторы регистрируют масс-спектры достаточно быстро: скорость сканирования составляет до 10000 а.е.м. в секунду, что позволяет регистрировать несколько полных масс-спектров в секунду. При записи хромато-масс-спектрограммы для каждого сканирования производится сложение интенсивностей всех регистрируемых

ионов, и эта суммарная величина, пропорциональная количеству анализируемого вещества, называется полным ионным током. Изменение полного ионного тока во времени в ходе хромато-масс-спектрометрического исследования имеет вид обычной хроматограммы.

### 4.1.2 Количественный анализ

Количественный анализ методом хромато-масс-спектрометрии не всегда даёт удовлетворительные результаты. Хроматограмма, полученная на хромато-масс-спектрометре по так называемому *полному ионному току*, в общем случае не пригодна для количественного анализа методом внутренней нормировки (см. раздел 2.2.3 на стр. 75).

Главной причиной является, по-видимому, то обстоятельство, что так называемый «полный ионный ток» оказывается на деле не полным. Обычно нижняя граница регистрируемого диапазона масс (значений  $m/z$ ) составляет 29–30 а.е.м. что означает, что ионы с меньшей массой не регистрируются (см. рисунок 4.1). Поскольку для каждого компонента смеси не известно, какова доля таких нерегистрируемых ионов, то невозможно судить об интенсивности истинно «полного ионного тока», а значит, по соотношению интенсивностей пиков на хроматограмме, полученной по полному ионному току, можно лишь приблизительно судить о соотношении соответствующих компонентов в смеси.

Таким образом, в плане количественного анализа масс-спектрометрический детектор подобен другим детекторам для газовой хроматографии: он даёт не одинаковый отклик на одинаковое количество веществ, а пото-

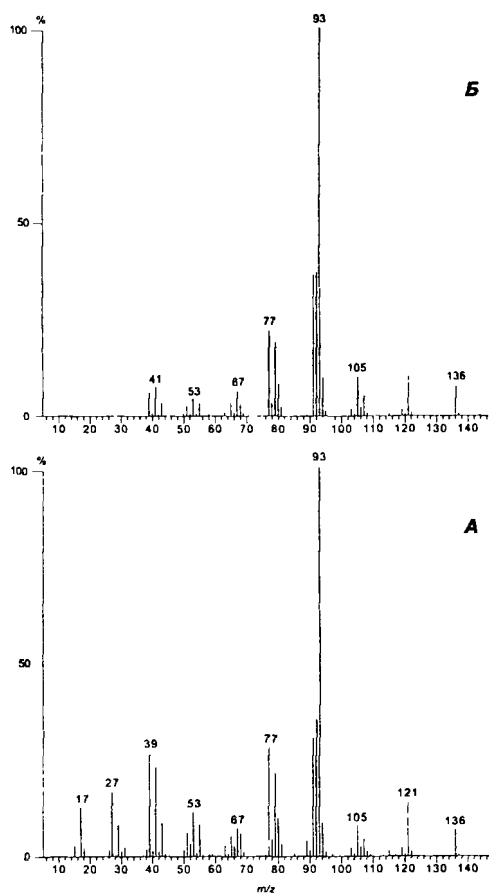


Рис. 4.1. Спектры  $\alpha$ -пинена: полный масс-спектр электронного удара (А), и масс-спектр, полученный из хромато-масс-спектрограммы при регистрации масс в диапазоне 30–650 а.е.м. (Б).

му при проведении прецизионных количественных измерений требуется использовать методы, описанные в разделе 2.2 на стр. 73.

В некоторых случаях, например, при энантиоселективном анализе и определении соотношения энантиомеров, хромато-масс-спектрометрическое детектирование позволяет провести количественный анализ напрямую, поскольку масс-спектры пары энантиомеров являются идентичными.

### 4.1.3 Качественный анализ

Первичным результатом хромато-масс-спектрометрического исследования является хроматограмма, полученная методом ГЖХ, в которой для каждой точки хроматограммы фиксируется масс-спектр электронного удара *низкого разрешения*<sup>1</sup>. Таким образом, для всех компонентов анализируемой смеси регистрируется масс-спектр, который является важнейшей дополнительной характеристикой, используемой в качественном анализе. Решающим преимуществом хромато-масс-спектрометрии является получение в одном эксперименте для каждого компонента анализируемой смеси не только параметров удерживания в определённых условиях, как в «обычной» хроматографии, но также и полного масс-спектра.

Масс-спектрометрия как один из видов молекулярной спектроскопии очень широко используется в структурном анализе органических молекул, поскольку вид масс-спектра, как и любого другого молекулярного спектра, зависит от строения молекулы исследуемого вещества. Вместе с тем, несмотря на множество установленных закономерностей фрагментации под действием электронного удара [453, 454, 455, 456, 457, 458], в плане анализа летучих растительных веществ и родственных соединений в составе хромато-масс-спектрометрии, метод имеет существенные ограничения.

На основе известных закономерностей относительно легко интерпретировать масс-спектр вещества, то есть объяснить, почему появляется тот или иной ион с определенной интенсивностью в спектре вещества, структура молекулы которого известна. Однако практически невозможно решить обратную этому задачу и определить структуру молекулы по масс-спектру. В лучшем случае, прецизионный анализ масс-спектра может позволить провести классификацию неизвестного соединения, то есть установить принадлежность рассматриваемого соединения к определенной группе или классу органических соединений [459], а опреде-

---

<sup>1</sup>Современные хромато-масс-спектрометрические системы с квадрупольным масс-селективным детектором позволяют определять массы с точностью около 0.1 а.е.м., то есть с невысоким разрешением



ление химического строения и конфигурации потребует применения иных физических методов исследования<sup>2</sup> Сказанное выше в полной мере справедливо для структурного анализа терпеноидов: нередко случаи, когда (1) неразличимыми оказываются масс-спектры электронного удара пространственных изомеров и некоторых типов структурных (позиционных) изомеров (например, замещённых ароматических соединений); (2) масс-спектры некоторых структурно различных соединений имеют практически идентичные масс-спектры. На рисунке 4.2 показаны примеры пар изомеров сесквитерпеновых соединений, имеющих практически неразличимые масс-спектры: пространственные изомеры (пары веществ А и Б, В и Г) и структурные изомеры (пара веществ Д и Е).

Таким образом, хромато-масс-спектрометрия не позволяет в общем случае установить строение молекулы компонента, но позволяет *идентифицировать* этот компонент, используя масс-спектр как своего рода «отпечаток пальцев» для опознания.

## 4.2 Программное обеспечение для обработки данных ГЖХ-МС

Современные хромато-масс-спектрометры — сложные устройства, работающие под управлением компьютерных систем, которые выдают в качестве результата файл<sup>3</sup>, в котором содержится как информация об образце, подвергнутом исследованию, так и собственно хромато-масс-спектрограмма. Формат файла зависит от типа установленного в компьютерной системе программного обеспечения. Мы не будем здесь останавливаться на обсуждении особенностей того или иного формата, а скажем лишь, что файлы одного формата могут быть без труда конвертированы в файлы другого формата напрямую с помощью специализированных конверторов<sup>4</sup>, либо посредством перевода в файл формата JCAMP-DX<sup>5</sup>, который поддерживается большинством производителей

<sup>2</sup>Установление молекулярной структуры на основании данных масс-спектрометрии без привлечения данных других видов спектроскопии в редких случаях возможно в результате компьютерного анализа с использованием специальных программных средств и обширных банков спектральных данных, хотя и в этом случае гораздо лучшие результаты даёт совместное использование масс-спектрометрических данных и параметров иных молекулярных спектров [460].

<sup>3</sup>Это может быть единственный файл или набор файлов в зависимости от программного обеспечения, используемого для регистрации хромато-масс-спектрограмм

<sup>4</sup>Конверторы могут представлять собой либо отдельные программы, либо быть неотъемлемой частью программного пакета для хромато-масс-спектрометрии

<sup>5</sup>JCAMP-DX (Joint Committee on Atomic and Molecular Physical Data Exchange) — протокол, разработанный специальным комитетом ИЮПАК и предназначенный

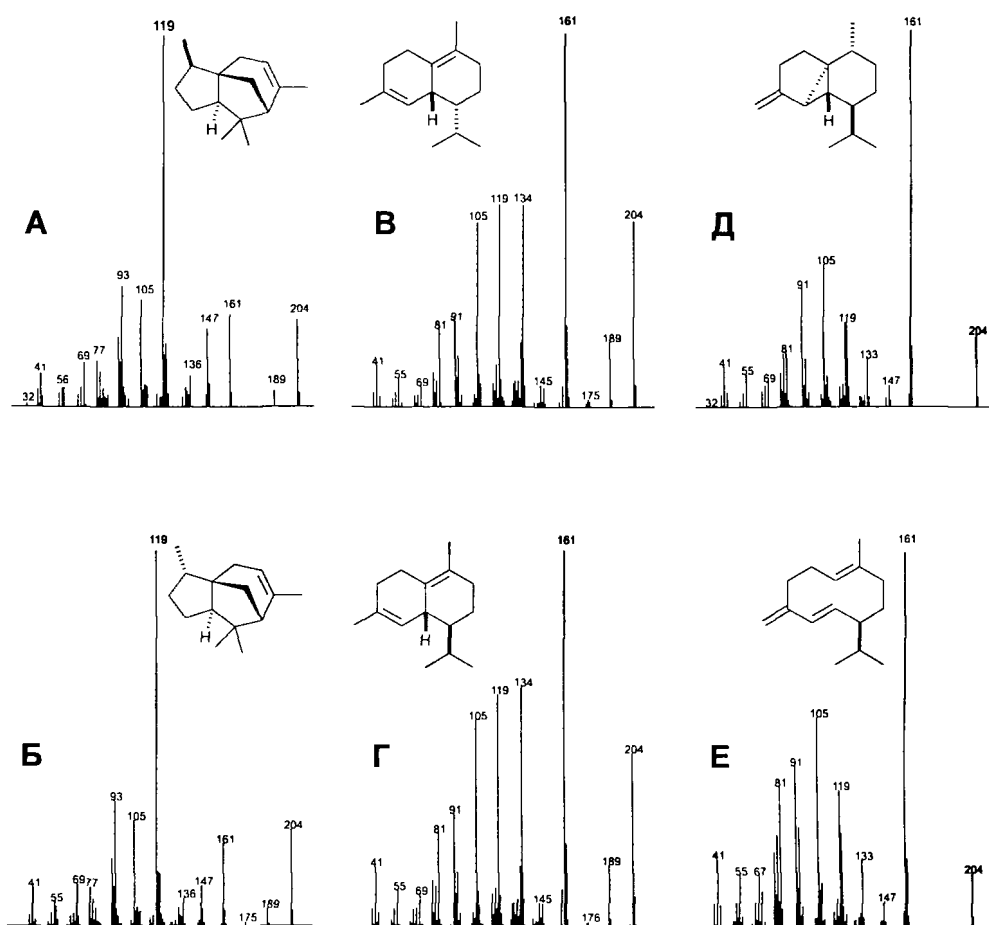


Рис. 4.2. Примеры пар сесквитерпеновых углеводородов, имеющих схожие масс-спектры электронного удара: пространственные изомеры 7-эпи- $\alpha$ -цедрен (А) и  $\alpha$ -цедрен (Б),  $\delta$ -аморфен (В) и  $\delta$ -кадинен (Г); структурные изомеры:  $\beta$ -кубобен (Д) и гермакрен D (Е)

научных инструментов и программного обеспечения.

Визуализация результатов хромато-масс-спектрометрии и анализ хромато-масс-спектрограммы (определение качественного и количественного состава анализируемой смеси, прецизионный анализ хроматографических и масс-спектрометрических данных, подготовка отчётов различного вида и назначения по результатам проведённого исследования) выполняется в настоящее время только на базе компьютерных систем с использованием специализированных программных средств.

для обмена данными между компьютеризированными лабораторными инструментами. Протокол является машинезависимым, самодокументируемым, открытым и эволюционирующим. JCAMP-DX определяет структуру файлов с данными и не является программой. Файлы формата могут редактироваться в стандартных текстовых процессорах.

Существует много разных программных пакетов для этих целей<sup>6</sup>: в одних пакетах обработка хромато-масс-спектрограмм является только одной из многих возможностей программного комплекса, другие пакеты предназначены специально и только для такой обработки. Приведём ниже примеры трёх программных продуктов, которые, с одной стороны, демонстрируют различные подходы к реализации одних и тех же функций, а с другой — являются наиболее популярными при хромато-масс-спектрометрических исследованиях летучих растительных веществ.

## HP-Agilent ChemStation

Выпускаемый фирмой *Agilent Technologies*<sup>7</sup> пакет программ *MSD Productivity ChemStation* предназначен для управления газовыми хроматографами *HP (Agilent)*, сбора хроматографических или хромато-масс-спектрометрических данных, осуществления поиска в базах масс-спектрометрических данных, количественного анализа, подготовки отчётов в различных форматах. Функции этого пакета многообразны, их реализация несколько различается в разных версиях программ, и мы не будем на этом останавливаться. В целом, данный пакет предоставляет широкие возможности регистрации, обработки хромато-масс-спектрограмм, выполнения качественного и количественного анализа сложных смесей органических веществ. Пакет имеет обширные функции управления хроматографическим оборудованием, однако может работать и автономно (без подключения к хроматографу или хромато-масс-спектрометру) и использоваться в таком случае только для анализа хромато-масс-спектрометрических данных.

---

<sup>6</sup> Программные пакеты для хромато-масс-спектрометрии: Agilent/Hewlett Packard ChemStation, AMDIS, Beckman Gold, Chromperfect, EasyChrom, Excalibur, Finnigan GCQ, Finnigan ICIS, Finnigan ITDS, Finnigan Incos MS, Finnigan Ion-Trap, Finnigan Magnum, Finnigan Magnum MS, Finnigan TSQ, Fisons VG, Fisons VG Masslab, INCOS, Inficon Hapsite, LabBase, MassFinder, NetCDF GC, NetCDF MS, PE Turbomass, Shimadzu MS, Shimadzu QP-5000, Shrader, Varian Saturn и др.

<sup>7</sup> В 1999 году компания *Hewlett-Packard* — известный в мире производстве компьютеров, аналитического оборудования и программного обеспечения — разделилась и образовала две независимые компании: компьютерная техника и обработка изображений остались под маркой компании *Hewlett-Packard*, в то время как подразделения измерительной техники вошли в состав новой компании *Agilent Technologies*. Соответственно аналитическое оборудование (такое как хроматографы и хромато-масс-спектрометры) и программное обеспечение к нему, выпускавшееся ранее под маркой *Hewlett-Packard*, с 1999 года производится под маркой *Agilent Technologies*.

## AMDIS

Разработанный Национальным институтом стандартов и технологии США<sup>8</sup> пакет программ *AMDIS* (The Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification System) предназначен в первую очередь для автоматического обнаружения целевых компонентов в хромато-масс-спектрограммах смесей веществ. Особенностью работы программы является автоматическая деконволюция<sup>9</sup>, в результате которой обнаруживаются все отдельные компоненты, масс-спектры которых сопоставляются с масс-спектрометрической базой данных (предустановленной или созданной пользователем). В результате сопоставления формируется список идентифицированных компонентов анализируемой смеси. Пакет программ имеет гибкую систему настройки параметров деконволюции и идентификации, что позволяет легко оптимизировать процедуру расшифровки состава в соответствии с характером изучаемой смеси и качества хромато-масс-спектрограммы.

Пакет программ *AMDIS* позволяет проводить поиск в дополнительно поставляемых библиотеках стандартных масс-спектров и предоставляет широкие возможности в плане анализа масс-спектров: вычисление нейтральных потерь, анализ изотопных линий, вычисление брутто-формулы, интерпретация масс-спектров и т.п. Программа *AMDIS* может вычислять индексы удерживания компонентов анализируемых смесей и использовать полученные данные при автоматической идентификации компонентов. Программа поставляется вместе с обширной библиотекой стандартных масс-спектров, что позволяет использовать этот пакет для хромато-масс-спектрометрического анализа самых разнообразных смесей органических веществ. Прецизионный анализ масс-спектров компонентов исследуемых смесей позволяет не только идентифицировать известные компоненты, но и определить набор групп, которые наиболее вероятно присутствуют в молекуле неидентифицированного соединения.

---

<sup>8</sup> National Institute of Standards and Technology (NIST), прежнее название the National Bureau of Standards (NBS). Информацию о доступном программном обеспечении и базах спектроскопических данных можно получить на веб-сайте <http://chemdata.nist.gov>

<sup>9</sup> Применительно к хромато-масс-спектрометрии *деконволюция* — это разложение на составляющие сложного хроматографического пика, образованного двумя и более перекрывающимися пиками отдельных компонентов, оценка масс-спектров и содержания отдельных перекрывающихся компонентов

## MassFinder

Программа *MassFinder* была разработана в исследовательской группе Вильфрида Кёнига (Wielfred K) университета г. Гамбург (Германия). В настоящее время поддерживается и распространяется одним из её разработчиков<sup>10</sup>

В отличие от предыдущих двух пакетов, программа *MassFinder* была специально разработана для установления составов эфирных масел и экстрактов растительного происхождения с использованием хромато-масс-спектрометрии. Программа *MassFinder* ориентирована исключительно на *идентификацию* летучих природных веществ и содержит встроенную библиотеку масс-спектров, состоящую, главным образом, из спектров терпеновых соединений. После считывания хромато-масс-спектрограммы и загрузки встроенной библиотеки масс-спектров программа *MassFinder* проводит идентификацию всех пиков хромато-масс-спектрограммы. Программа *MassFinder* обладает всем необходимым набором средств для подготовки файла-отчёта по результатам работы. Отличительной особенностью программы *MassFinder* по сравнению с упомянутыми выше пакетами *MSD Productivity ChemStation* и *AMDIS* является необычный интерфейс (см. рисунок 4.3), в котором сравниваемые масс-спектры располагаются горизонтально, а не один под другим, как в пакетах *MSD Productivity ChemStation* и *AMDIS*.

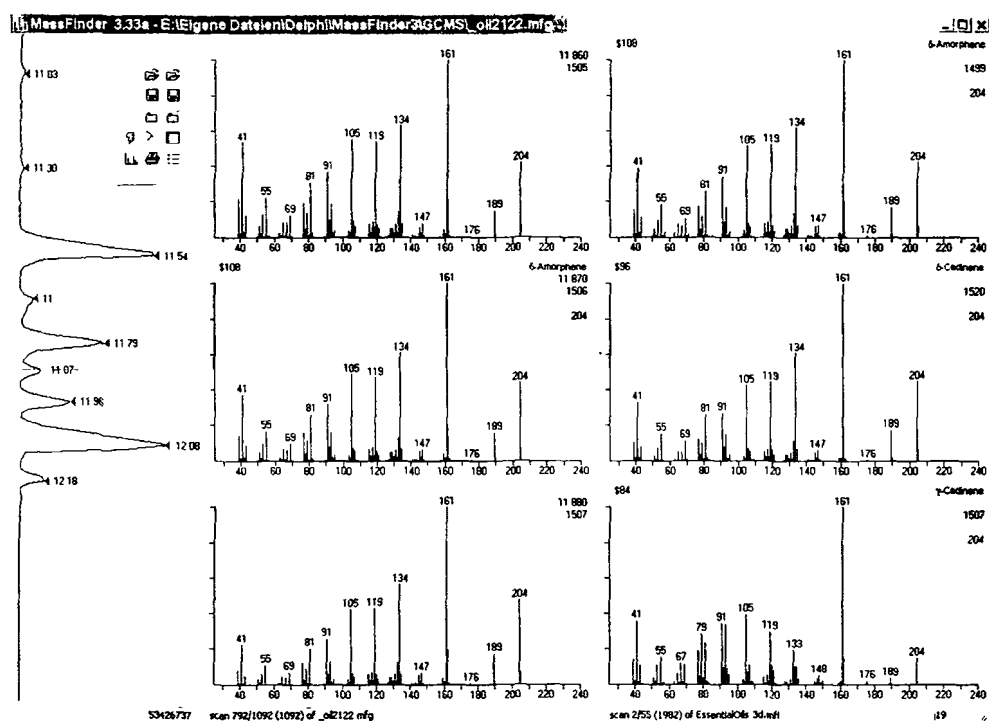
Каждый из охарактеризованных выше пакетов программ для обработки хромато-масс-спектрометрических данных имеет свои преимущества, связанные либо с простотой и удобством работы, либо с набором предоставляемых возможностей. Сопоставление наборов функций упомянутых программ даны далее в таблице 4.1.

В завершение обсуждения программного обеспечения следует заметить, что итог работы современных программ *выглядит как результат идентификации*. Однако необходимо помнить, что нельзя слепо доверять получаемым данным. *Исследователь* — вот кто выполняет идентификацию и несёт всю полноту ответственности за достоверность отнесений, а упомянутые пакеты программ — только инструменты, облегчающие работу с большими массивами данных, будь то поиск в базах данных и сравнение огромных наборов спектральных характеристик, отбор кандидатов для окончательной идентификации или же помощь в подготовке результатов исследований для презентации и опубликования.

<sup>10</sup> Dr. Detlev H. Hochmuth, Hamburg, Germany, <http://www.massfinder.com>

Таблица 4.1. Сравнение программ обработки хромато-масс-спектрограмм  
*MSD Productivity ChemStation, AMDIS и MassFinder*

	Функция	Chem Station	AMDIS	Mass Finder
1.	Автоматическая идентификация компонентов по масс-спектрам	+	+	+
2.	Анализ интенсивности отдельных ионных токов	+	+	
3.	Выдача результатов расшифровки на печать	+	+	+
4.	Вычисление индексов удерживания компонентов анализируемых смесей		+	+
5.	Вычитание фона		+	
6.	Двумерный алгоритм поиска при идентификации компонентов (масс-спектр + индекс удерживания)		+	+
7.	Конверторы библиотек масс-спектров	+	+	
8.	Конверторы входных файлов	+	+	+
9.	Копирование хроматограммы и масс-спектра в буфер обмена для последующего «вклеивания» в документ	+		+
10.	Наличие «встроенной» библиотеки масс-спектров компонентов эфирных масел			+
11.	Подключение «внешних» библиотек масс-спектров	+	+	
12.	Поиск масс-спектра анализируемого компонента во встроенной и/или в подключаемой библиотеке масс-спектров	+	+	+
13.	Редактирование масс-спектров пользовательской библиотеки		+	
14.	Создание и пополнение пользовательской библиотеки масс-спектров	+	+	+
15.	Средства анализа масс-спектров: вычисление нейтральных потерь, анализ изотопных линий, вычисление брутто-формулы, интерпретация масс-спектров		+	
16.	Средства анализа перекрывающихся пиков	+	+	
17.	Средства вычитания масс-спектров при анализе частично перекрывающихся пиков компонентов	+	+	+
18.	Средства интегрирования	+	+	+
19.	Средства поиска в библиотеках масс-спектров по выбранным ионам, фрагментам названия, формуле и т.д.	+	+	
20.	Средства сравнения анализируемого и библиотечного спектров	+	+	
21.	Формирование файла-отчета по результатам автоматической или ручной расшифровки	+	+	+
22.	Экспорт масс-спектра компонента в стандартный формат для опубликования данных			+

Рис. 4.3. Интерфейс программы *MassFinder*

### 4.3 Расшифровка данных ГЖХ-МС

Расшифровка хромато-масс-спектрограммы, как и расшифровка хроматограммы вообще, состоит в идентификации компонентов смеси и определении их количественного содержания. Идентификация компонентов в хромато-масс-спектрометрии осуществляется на основании сравнения параметров хроматографического удерживания компонентов и их масс-спектрометрических характеристик с параметрами удерживания и масс-спектрометрическими характеристиками известных соединений — опубликованными в литературе (оригинальных научных статьях, обзорах, атласах, каталогах и проч.) или содержащимися в общих или специализированных базах данных.

По мнению некоторых авторов [286, 461, 282], наиболее рациональным представляется проведение идентификации компонентов эфирных масел сопоставлением аналитических данных (индексов удерживания) и сокращенных масс-спектров, представляющих собой перечень массовых чисел максимальных пиков. Однако такой подход оправдан только при анализе относительно простых смесей некоторых классов соединений и имеет весьма ограниченное применение в анализе летучих растительных веществ. По-сути, сокращённый масс-спектр представляет со-

бой ухудшенный вариант «плохого» масс-спектра, появление которого в хромато-масс-спектрограмме и без того сильно осложняет идентификацию (см. раздел 4.3.2 на с. 162).

### 4.3.1 Определение индексов удерживания

Как уже говорилось в разделе 2.3.2 на с. 79, хроматографические индексы удерживания являются важнейшей характеристикой компонентов анализируемой смеси. Поскольку в основе хромато-масс-спектрометрического исследования лежит газо-хроматографическое разделение компонентов, то определение величин индексов удерживания осуществляется точно так же, как при «обычной» хроматографии.

#### Использование внутреннего стандарта

Использование масс-спектрометра как детектора заметно облегчает работу с внутренними стандартами, поскольку позволяет использовать значительно меньшее количество стандартов в сравнении с «обычной» газовой хроматографией.

В качестве примера приведём используемую нами процедуру подготовки образцов при исследовании летучих веществ:

Анализируемый образец эфирного масла или экстракта (5-10 мкл) смешивают с ацетоном (500 мкл) и добавляют 0.1%-ный раствор (100 мкл) смеси *n*-алканов C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> ... C<sub>24</sub> в гексане. После встряхивания получают готовый к анализу раствор, содержащий 0.9–2.0 вес. % анализируемой смеси и ~0.001% каждого из алканов C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> ... C<sub>24</sub>.

Получаемый таким способом раствор содержит вполне достаточные количества каждого из *n*-алканов для надежного обнаружения их пиков в хроматограмме смеси и точного измерения времен удерживания и последующего вычисления индексов удерживания. В качестве примера на рисунке 4.4 на следующей странице показана хромато-масс-спектрограмма смеси терпеновых спиртов с добавкой *n*-алканов. Как видно из рисунка, пики *n*-алканов на хроматограмме в режиме полного ионного тока достаточно малы и не мешают анализу компонентов смеси. В то же время, анализ хромато-масс-спектрограммы по току иона  $m/z = 57$ , типичного для *n*-алканов, позволяет выявить все пики стандарта.



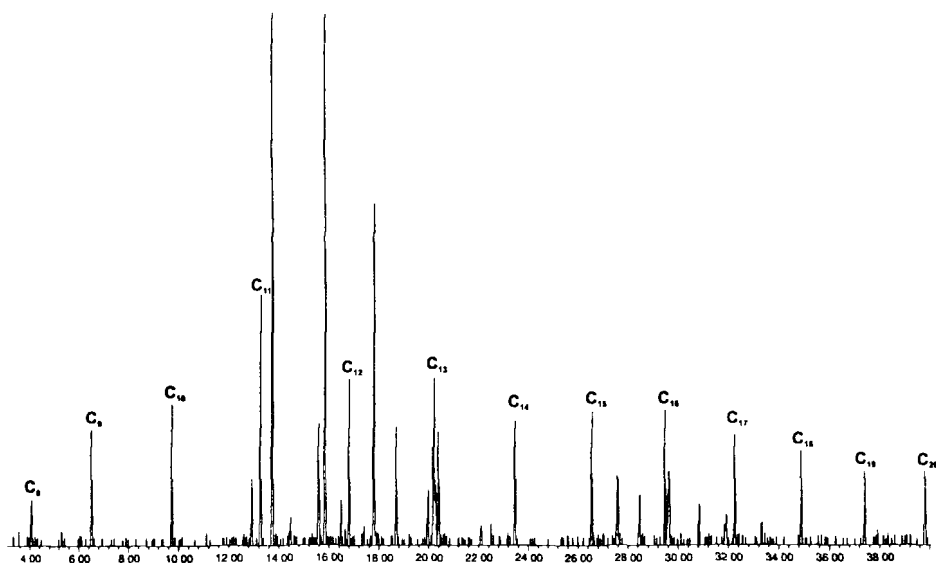
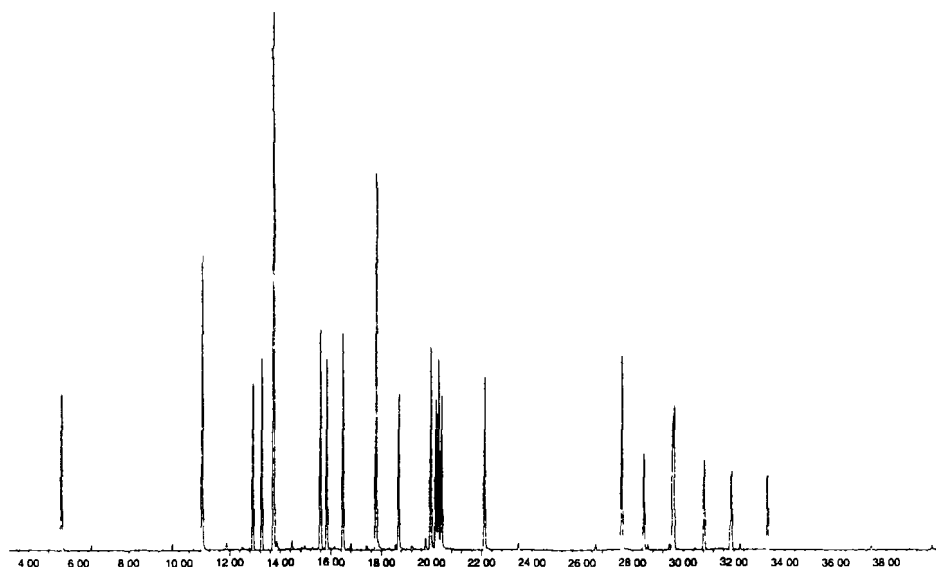


Рис. 4.4. Хромато-масс-спектрограмма образца смеси моно- и сесквитерпеновых спиртов по полному ионному току (вверху) и по току иона  $m/z$  57 (внизу). Колонка НР-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Приготовление образца описано в разделе 4.3.1 на предыдущей странице; объём вводимой пробы 1 мкл; программирование температуры от 50 до 240 °С со скоростью 4 град в мин.

## Фиксирование времен удерживания

При исследовании растительных веществ методом хромато-масс-спектрометрии дело редко ограничивается выполнением одного–двух или даже нескольких анализов. Как правило, приходится проводить большие серии экспериментов по регистрации хромато-масс-спектрограмм в одинаковых условиях для больших серий однотипных образцов. Поскольку использование внутренних стандартов и связанные с этим процедуры вычислений индексов удерживания требуют значительных затрат времени, при выполнении серийных анализов можно сэкономить время за счёт сокращения процедуры вычислений.

Современные электронные системы управления газохроматографическим оборудованием и системы контроля газохроматографических параметров эксперимента позволяют достигать хорошей воспроизводимости времен удерживания веществ. Однако на практике этого оказывается недостаточно. В течение длительной эксплуатации хроматографической колонки параметры её постепенно меняются, что по разным причинам приводит, как правило, к уменьшению времён удерживания компонентов (см. раздел 2.3.3 на с. 84). Поскольку при малых отклонениях во временах удерживания компонентов наблюдается, как правило, синхронное увеличение или уменьшение времён удерживания всех компонентов анализируемой смеси, то во многих случаях бывает достаточно определить время удерживания какого-либо известного компонента смеси и по отклонению полученного значения от «стандартной» величины пересчитать времена удерживания для всех остальных компонентов. Можно это выполнить вручную, однако во многих современных хроматографических комплексах есть возможность автоматизировать эту процедуру, задав компонент, по фиксированному времени удерживания которого делается своего рода калибровка временной шкалы хроматограммы.

### 4.3.2 Идентификация по масс-спектрам

С помощью хромато-масс-спектрометрии, как уже отмечалось выше, можно *идентифицировать* компонент, но практически невозможно *установить его строение*. Поэтому в хромато-масс-спектрометрии растительных веществ в подавляющем большинстве случаев масс-спектр используется не как источник данных для установления строения, а как источник сведений для идентификации.

С целью идентификации создаются массивы масс-спектрометрических данных (= базы, библиотеки), и в ходе рассмотрения масс-спектра какого-либо детектируемого компонента прежде всего необходимо ре-

шить вопрос, присутствует ли в используемой базе данных масс-спектр анализируемого вещества.

### Поиск масс-спектра в базах данных

В настоящее время используется подход, который состоит в том, что извлекаемый из хромато-масс-спектрограммы масс-спектр компонента сравнивается компьютерной системой<sup>11</sup> с массивом масс-спектров, составляющих библиотеку масс-спектрометрических данных. В результате такого сопоставления компьютер определяет, есть ли в библиотеке спектры, совпадающие со спектром, предъявленным для опознания. Однако *совпадение* спектра анализируемого вещества с одним из спектров из библиотеки масс-спектров ещё не означает *идентификацию* этого вещества. Особенностью масс-спектрометрии является относительно низкая (по сравнению с другими методами молекулярной спектроскопии) воспроизводимость интенсивностей разных сигналов в спектрах, что обусловлено множеством факторов, связанных с условиями регистрации масс-спектров.<sup>12</sup> В этой связи в повседневной работе практически невозможно достичь идентичности анализируемого и библиотечного масс-спектров. Поэтому масс-спектрометрическая поисковая система, сравнивая массив библиотечных спектров со спектром анализируемого компонента, отбирает из библиотеки *похожие* спектры и ранжирует их по степени сходства. В разных программах реализованы различные алгоритмы сравнения спектров. Не вдаваясь в особенности этих алгоритмов (об этом можно почитать в книге [459]), покажем лишь конечные результаты их работы. Как правило, результатом работы программы поиска является список веществ в порядке уменьшения степени подобия, которое характеризуется некоторым числовым значением в пределах шкалы, заданной разработчиками программного обеспечения. Например, для программ серии *HP-Agilent ChemStation* степень подобия характеризуется параметром *Qual.* (= match quality), который может принимать значения от 0 до 100, причём наивысшему подобию соответствует число 100. При работе с программой *AMDIS* в случае поиска в библиотеке стандартных масс-спектров с использованием программы *NIST MS Search* степень подобия масс-спектров характеризуется параметром *Match*, который принимает значения от 0 (нет подобия) до 1000 (максимальное подобие). Программа *MassFinder 2* оперирует

<sup>11</sup> Программное обеспечение, используемое для анализа хромато-масс-спектрограмм, обсуждается в разделе 4.2

<sup>12</sup> Как правило, каталоги и масс-спектрометрические базы данных содержат по несколько спектров одного и того же вещества (иногда – больше десятка!), зарегистрированных в разных условиях и по этой причине в той или иной степени отличающиеся друг от друга.

параметром соответствия, называемым *Hash Value*: чем более отрицательное значение этого параметра, тем больше соответствия между анализируемым и библиотечным спектром. Как правило, значения  $\$-20$  и ниже характеризуют высокое подобие спектров, а при положительных значениях этого параметра подобие спектров считается неудовлетворительным.<sup>13</sup> В программе *MassFinder 3* большее значение этого параметра соответствует большей схожести спектров. Обычно значения  $\$40$  и выше характеризуют большое сходство.

Программы сравнения масс-спектров и поиска в масс-спектрометрических библиотеках оперируют только параметрами, отражающими внешнее сходство анализируемых масс-спектров положением и относительной интенсивностью наборов спектральных линий без какой-либо привязки к гипотетическим структурам [459]. Поэтому в поисковых ответах могут появиться спектры, принадлежащие веществам совсем иных структурных типов или даже совершенно иной химической природы.

Пример результатов поиска показан на рис. 4.5. Для идентификации был предъявлен масс-спектр одного из компонентов фракции сесквитерпеновых углеводов эфирного масла амфоры, который, как выяснилось по данным дополнительных экспериментов, является  $\alpha$ -копаеном. Во всех масс-спектрометрических базах данных, которые использовались для поиска, масс-спектры  $\alpha$ -копаена присутствуют, однако не все поисковые системы отдают предпочтение спектру именно этого соединения. Связано это с тем, что, во-первых, программы используют разные алгоритмы поиска и сопоставления спектров, во-вторых, используются разные базы данных. Если в неспециализированных базах данных, используемых в программах поиска программ *ChemStation* и *NIST MS Search*, содержатся несколько зарегистрированных в разных условиях масс-спектров  $\alpha$ -копаена, то в программу *MassFinder* встроена специализированная база данных масс-спектров компонентов эфирных масел, и эта база содержит единственную запись масс-спектра  $\alpha$ -копаена. Следует обратить внимание на то, что программа *ChemStation*, хотя и ставит спектр  $\alpha$ -копаена на первое место, но по параметру соответствия не даёт ему предпочтений перед спектром  $\alpha$ -кубебена.

### Работа с «неизвестными» компонентами

Если опознать компонент путём сравнения его спектра с библиотечным массивом не удаётся (что бывает гораздо чаще, чем хотелось бы), то следует рассмотреть возможные причины этого:

<sup>13</sup> Полное отсутствие подобия характеризуется значением параметра  $\$666$

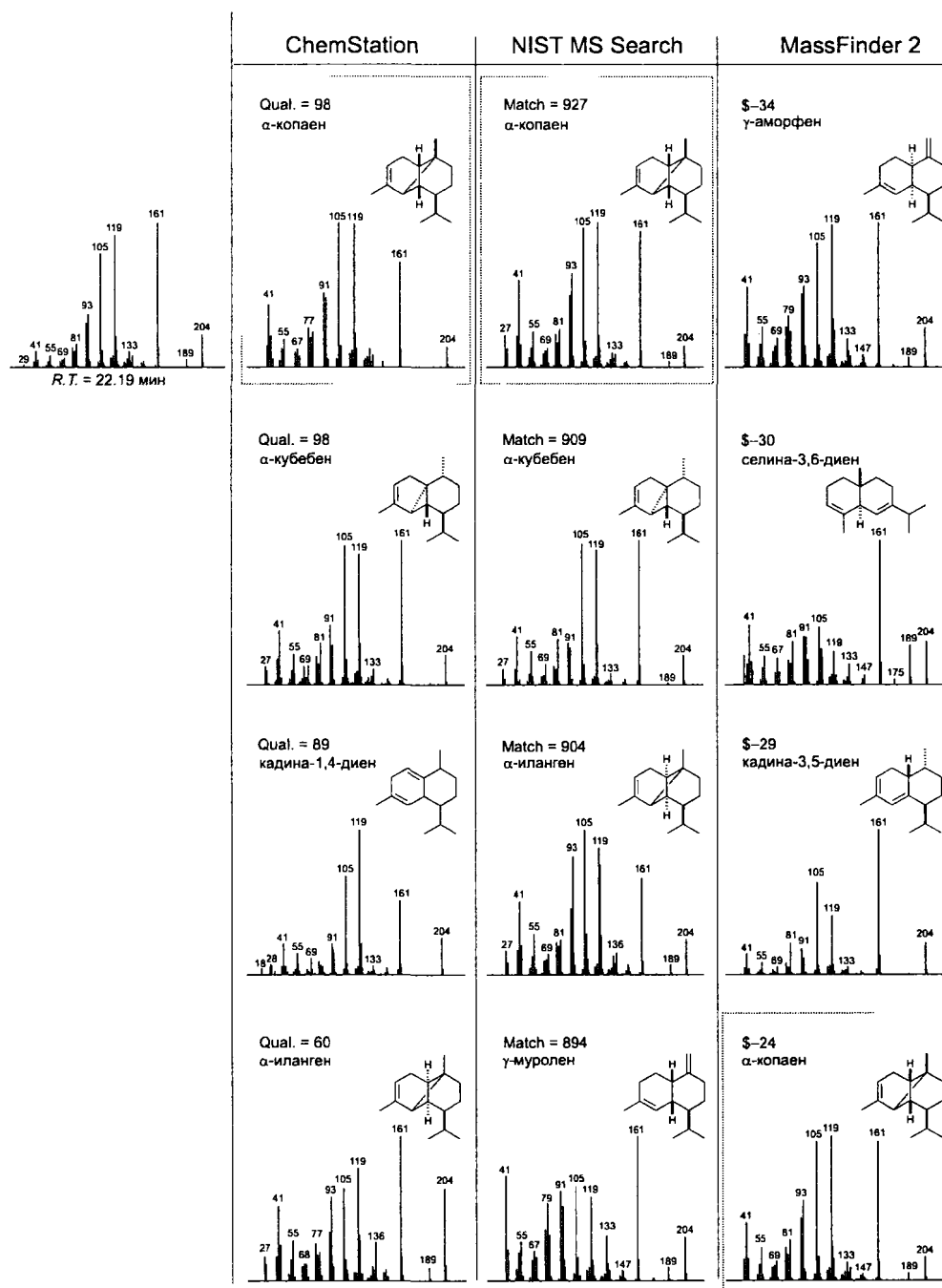


Рис. 4.5. Идентификация сесквитерпена из эфирного масла амфоры с временем удерживания 22.18 мин путём сопоставления полного масс-спектра компонента с масс-спектрами библиотек с использованием разных программ. Показаны первые четыре поисковых ответа в порядке уменьшения (сверху вниз) степени схожести анализируемого и библиотечных спектров. См. пояснения в тексте на стр. 159

- масс-спектр данного компонента отсутствует в используемых библиотеках масс-спектров;
- масс-спектр данного компонента присутствует в используемых библиотеках масс-спектров, но поисковая система по каким-то причинам не может его опознать;
- масс-спектр, предъявленный для опознания, имеет плохое качество;
- масс-спектр, предъявленный для опознания, не является масс-спектром индивидуального вещества;
- масс-спектр, хранящийся в базе данных, имеет плохое качество.

**Масс-спектр отсутствует в библиотеках масс-спектров.** Такая ситуация встречается довольно часто, особенно — в исследовательской работе при изучении состава новых, не исследованных ранее или малоисследованных объектов. В таких случаях необходимо действовать так, чтобы шаг за шагом наращивать мощь используемых средств. В качестве первого шага следует выполнить прецизионный анализ масс-спектра и на основании известных закономерностей фрагментации [453, 454, 455, 456, 457, 458] попытаться определить, к какой группе органических соединений принадлежит рассматриваемый компонент. Дополнительную информацию относительно этого можно получить, выполнив разделение небольшого образца исследуемой смеси методом колоночной хроматографии (см. 4.5.2 на с. 189). Следует просмотреть литературные источники по анализу сходных или родственных объектов на предмет поиска описанных и/или идентифицированных ранее компонентов, которые пока не попали в базы данных и один из которых может оказаться идентичным рассматриваемому компоненту. Если ничего похожего в литературе не обнаруживается, то надо сделать следующий шаг: выполнить препаративное разделение смеси (колоночной хроматографией, препаративной газовой хроматографией, высокоэффективной жидкостной хроматографией или другими подходящими методами или их комбинацией) и выделить небольшое количество «неизвестного» компонента, чтобы получить другие спектральные характеристики, несущие информацию о структуре молекулы данного вещества. Наиболее широко для этих целей используется спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , дающая в большинстве случаев исчерпывающую информацию о структуре молекулы. После получения данных о структуре молекулы следует снова обратиться к анализу литературных данных и выяснить, известно ли уже вещество с такой структурой, или нет. Если посчастливилось

найти новое вещество, и если это вещество выделено из какого-либо животного организма, то вознаграждением Исследователю за нелёгкий труд будет право дать название новому соединению. Если же соединение было уже описано ранее, то не остаётся ничего другого, как просто добавить его в собственную базу хромато-масс-спектрометрических данных.

**Масс-спектр компонента присутствует в библиотеках масс-спектров, но поисковая система не может его опознать.** Как уже говорилось выше, масс-спектрометрическая поисковая система, сравнивая массив библиотечных спектров со спектром анализируемого компонента, отбирает из библиотеки *похожие* спектры и ранжирует их по степени сходства с предъявленным спектром. Степень сходства обычно тем больше, чем больше число совпадающих интенсивных линий. Если масс-спектр анализируемого вещества содержит единственную интенсивную линию, то получить высокую степень сходства практически невозможно. Причём если спектр содержит уникальную или редко встречающуюся единственную интенсивную линию, то поисковая система почти наверняка поместит найденный спектр в верхней части поискового ответа. Если же единственная интенсивная линия является очень распространённой в масс-спектрах (как, например, ион  $m/z$  91, характерный для всех производных, содержащих бензильный фрагмент, или ион  $m/z = 149$ , характерный для всех фталатов и некоторых гетероароматических соединений), то шанс обнаружить спектр анализируемого соединения на вершине поисковой иерархии очень мал. В этом случае требуется анализировать не только те поисковые ответы, которые характеризуются максимальной степенью подобия, но также и все остальные в поисковом ответе.

**Масс-спектр, предъявленный для опознания, имеет плохое качество.** Из-за ограниченного динамического диапазона детекторов, в том числе и масс-спектрометрического, невозможно одновременно получать достоверную информацию о самых интенсивных и самых малоинтенсивных пиках. Применительно к хромато-масс-спектрометрии это означает, что существует некоторый порог концентраций компонентов, ниже которого масс-спектры этих компонентов имеют низкое качество. На рисунке 4.6 показан фрагмент хромато-масс-спектрограммы эфирного масла *Juniperus sabina* L. из которой для компонента с индексом удерживания  $J = 1482$  не удаётся получить достаточно хороший масс-спектр, содержащий только самые интенсивные линии, причём с заметно искажённой относительной интенсивностью. Принимая во внимание, что для стандартных неполярных неподвижных фаз ряда полиметилсилоксанов межлабораторная воспроизводимость индексов большинства соединений разных групп характеризуется стандартным отклонением до 10 единиц (см. раздел 2.3.3 на с. 83), следует признать, что

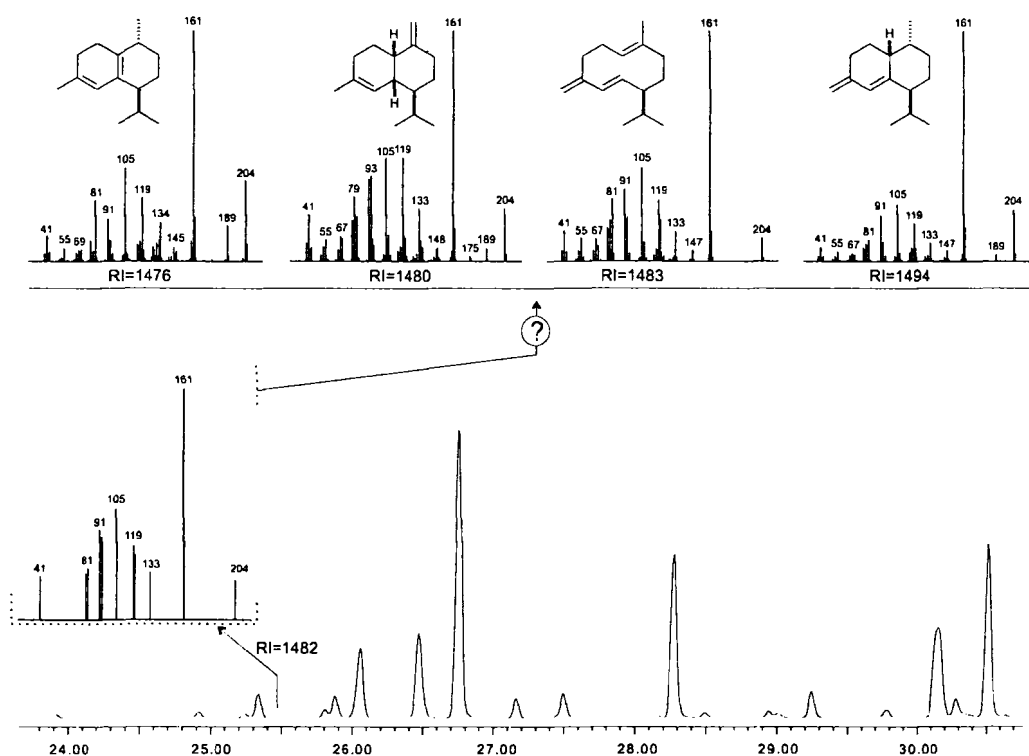


Рис. 4.6. Масс-спектр неудовлетворительного качества при малой концентрации компонента из хромато-масс-спектрограммы фракции сесквитерпеновых углеводородов эфирного масла можжевельника *Juniperus sabina* L. (колонка HP-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм), температура 50-200°C/4° в мин.) См. пояснения в тексте в разделе 4.3.2 на противоположной странице.

провести идентификацию НЕВОЗМОЖНО, поскольку в допустимый диапазон индексов удерживания попадает сразу четыре вещества из библиотеки хромато-масс-спектрометрических данных: *транс*-кадина-1(6),4-диен ( $J = 1476$ ),  $\gamma$ -муролен ( $J = 1480$ ), гермакрен D ( $J = 1483$ ) и бициclosесквифелландрен ( $J = 1494$ ). Для разрешения проблемы необходимо улучшить качество получаемого масс-спектра либо путём увеличения объёма (или увеличением концентрации) вводимой пробы, либо фракционированием исходной смеси с целью получения фракции с повышенным содержанием неидентифицируемого компонента.

**Масс-спектр, предъявленный для опознания, не является масс-спектром индивидуального вещества.** Часто встречаются случаи, когда хроматографические пики компонентов не разрешаются, и масс-спектр пика содержит линии из спектров разных компонентов. Обсуждению проблем такого рода посвящён раздел 4.3.4 «Анализ перекрывающихся пиков».



**Масс-спектр, хранящийся в базе данных, имеет плохое качество.** Такие случаи редки и относятся к категории курьёзов, поскольку составители библиотек во избежание ошибок используют, как правило, изошрённую систему отбора и перекрёстных проверок вводимых данных. Тем не менее, ошибки в масс-спектрометрических базах данных встречаются и проявляются чаще всего как несоответствие масс-спектра названию вещества.

### 4.3.3 Вычитание масс-спектров

Компьютерная обработка результатов хромато-масс-спектрометрических измерений позволяет по-разному манипулировать с получаемыми данными. Одним из полезных приёмов работы является вычитание одного масс-спектра из другого. Существуют две принципиально разные концепции *вычитания* при анализе хромато-масс-спектрограмм, требующие разных методов вычисления.

#### Вычитание фона

Всякая хромато-масс-спектрометрическая система обнаруживает тот или иной уровень шума, который проявляется как некоторый масс-спектр, наблюдаемый в произвольной точке хроматограммы, где нет никаких пиков. Такой масс-спектр называют фоном. Обычно интенсивность фона возрастает с ростом температуры из-за того, что при повышении температуры начинают медленно разрушаться компоненты неподвижной фазы или нелетучие вещества, осевшие в колонке в результате предшествующих анализов. При невысокой интенсивности анализируемого пика масс-спектр фона может заметно исказить наблюдаемый масс-спектр компонента, и в таких случаях требуется *вычитание фона*. Как правило, вычитание фона по всей хромато-масс-спектрограмме осуществляется автоматически или по команде исследователя. Поскольку фоновый масс-спектр может быть не одинаковым на разных участках хроматограммы, то, если вычитание фона осуществляется не в автоматическом режиме, а «вручную», рекомендуется в качестве фонового спектра для вычитания выбирать фоновый масс-спектр в точке, наиболее близкой к анализируемому пику.

#### Вычитание одного масс-спектра из другого

При анализе сложных смесей часто обнаруживаются пики, которые являются результатом наложения компонентов либо из-за попадания пика минорного компонента в «хвост» очень интенсивного пика, или из-за неполного разделения компонентов.

В таких случаях помогает процедура вычитания одного спектра из другого. На рисунке 4.7 показан подобный пример: минорный компонент (0.2%), пик которого попадает на спад («хвост») очень интенсивного пика капиллена (37.0%), невозможно идентифицировать по масс-спектру (спектр *в*), содержащему пики как основного, так и минорного компонентов. Вычитание спектра области между пиками (спектра *б*) из спектра *в* позволяет увидеть истинный масс-спектр минорного компонента *г* и однозначно идентифицировать этот компонент как гермакрен А.

#### 4.3.4 Анализ перекрывающихся пиков

Несмотря на высокую разрешающую способность современных хроматографических колонок, довольно часто встречаются случаи наложения друг на друга хроматографических пиков отдельных компонентов анализируемой смеси. Такие случаи порождают значительные трудности в плане качественного, а в особенности — количественного анализа, при этом следует различать две принципиально различные ситуации:

1. Времена удерживания двух компонентов различаются, однако это различие незначительное, в результате чего пики компонентов полностью не разрешаются и появляются на хроматограмме как один пик, в той или иной степени искаженный.
2. Времена удерживания двух компонентов в точности совпадают, пики этих компонентов на хроматограмме образуют единственный не искаженный по форме пик.

#### Частичное перекрывание двух компонентов

В случае газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором при частичном перекрывании двух компонентов путём анализа огибающей в лучшем случае удастся оценить относительное содержание этих компонентов. В режиме хромато-масс-спектрометрии для анализа подобных ситуаций появляются дополнительные возможности. Как правило, масс-спектры двух частично перекрывающихся компонентов различны, а это значит, что в области перекрывания компонентов относительная интенсивность некоторых ионов изменяется во времени. Сопоставление временной зависимости интенсивности суммарного ионного тока и интенсивности токов по отдельным ионам в области перекрывания и является основой алгоритма анализа.

На рисунке 4.8 показан пример анализа перекрывающихся компонентов, дающих единственный несимметричный пик. Как видно из огибающей суммарного ионного тока (сплошная линия на рисунке 4.8),

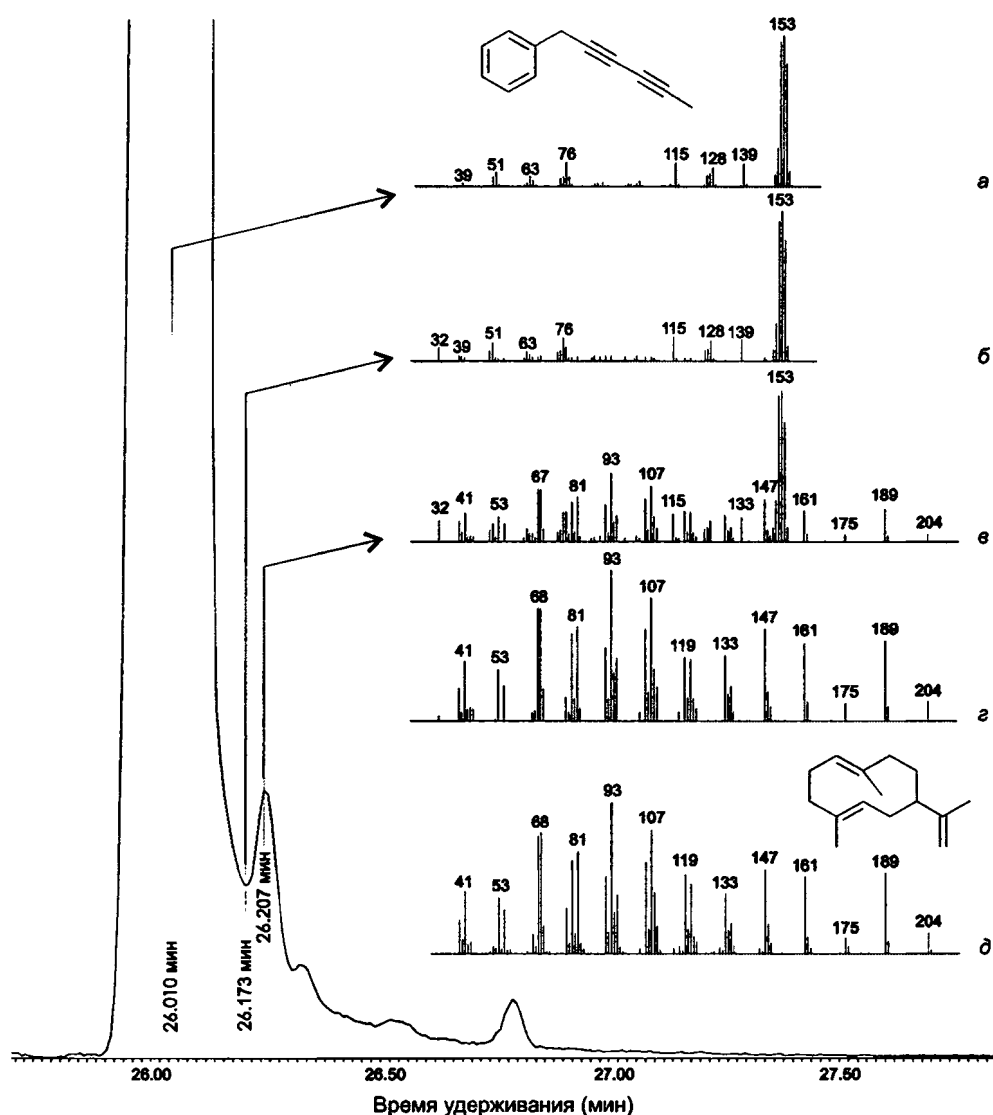


Рис. 4.7. Вычитание масс-спектров при идентификации компонентов. Фрагмент хроматограммы эфирного масла *Artemisia latifolia* Ledeb. (колонок HP-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан, (0.25 мкм), температура 50-240 °C (4°/мин)): а — масс-спектр доминирующего компонента смеси (капиллена); б — масс-спектр в точке максимума интенсивности минорного компонента (26.207 мин,  $RI = 1506.8$ ); в — спектр в точке 26.173 мин между пиками основного и минорного компонента; г — спектр, полученный вычитанием спектра б из спектра в; д — спектр гермакрена А ( $RI = 1507.0$ ) из библиотеки масс-спектров. См. пояснения в тексте в разделе 4.3.3 на стр. 165

пик имеет несколько искажённую форму, а масс-спектр, соответствующий максимуму интенсивности суммарного ионного тока (18.69 мин), не соответствует ни одному из соединений из библиотеки масс-спектров.

Анализ временной зависимости интенсивности тока по отдельным ионам в пределах анализируемого искаженного пика показывает, что времена, соответствующие максимумам ионного тока некоторых ионов, не совпадают (18.64 и 18.69 мин). Это является указанием на то, что обсуждаемый пик образован более чем одним компонентом. Поскольку времена удерживания двух компонентов, образующих пик, не совпадают, масс-спектры в передней (18.63 мин) и задней (18.72 мин) частях пика дают «чистые» масс-спектры каждого из компонентов — анисового альдегида и гераниола.

В приведённом примере, несмотря на значительное перекрытие пиков двух компонентов, анализ оказывается достаточно простым, поскольку, во-первых, различие в индексах удерживания двух веществ составляет около *единицы* в шкале индексов удерживания, что в выбранных условия анализа оказывается вполне достаточным, во-вторых, масс-спектры частично перекрывающихся компонентов имеют характерные (уникальные для каждого компонента) ионы:  $m/z = 69$  для гераниола и  $m/z = 135$  для анисового альдегида, что позволяет легко обнаружить «чистые» области обоих компонентов в пределах составного пика.

Более сложными являются случаи, когда различия в индексах удерживания ещё меньше, а масс-спектры перекрывающихся компонентов схожи. Подобная ситуация довольно часто встречается при анализе эфирных масел в виде пары соединений лимонен- $\beta$ -фелландрен, которые имеют мало различающиеся индексы удерживания и которые повсеместно сопутствуют один другому в смесях терпеноидов. Масс-спектр лимонена имеет самый интенсивный ион  $m/z = 68$ , который отсутствует в спектре  $\beta$ -фелландрена. В спектре же  $\beta$ -фелландрена нет интенсивных ионов, которых бы не обнаруживалось в масс-спектре лимонена. Анализ положения максимумов ионного тока для ионов  $m/z = 68$  и  $m/z = 93$  (рисунок 4.9), показывает, что даже на краях пика (10.675 и 10.752 мин) не удаётся получить «чистые» масс-спектры.

Во всех программах обработки хромато-масс-спектрометрических данных (см. раздел 4.2 на с. 148) заложены возможности анализа интенсивности суммарного ионного тока и тока отдельных ионов в пределах анализируемого пика, однако реализуются эти возможности по-разному. Например, в программе *ChemStation* существует специальная процедура «Review Pick Purity», в результате применения которой каждый обнаруженный пик анализируется на предмет соответствия положения максимума суммарного ионного тока и тока по отдельным ионам.

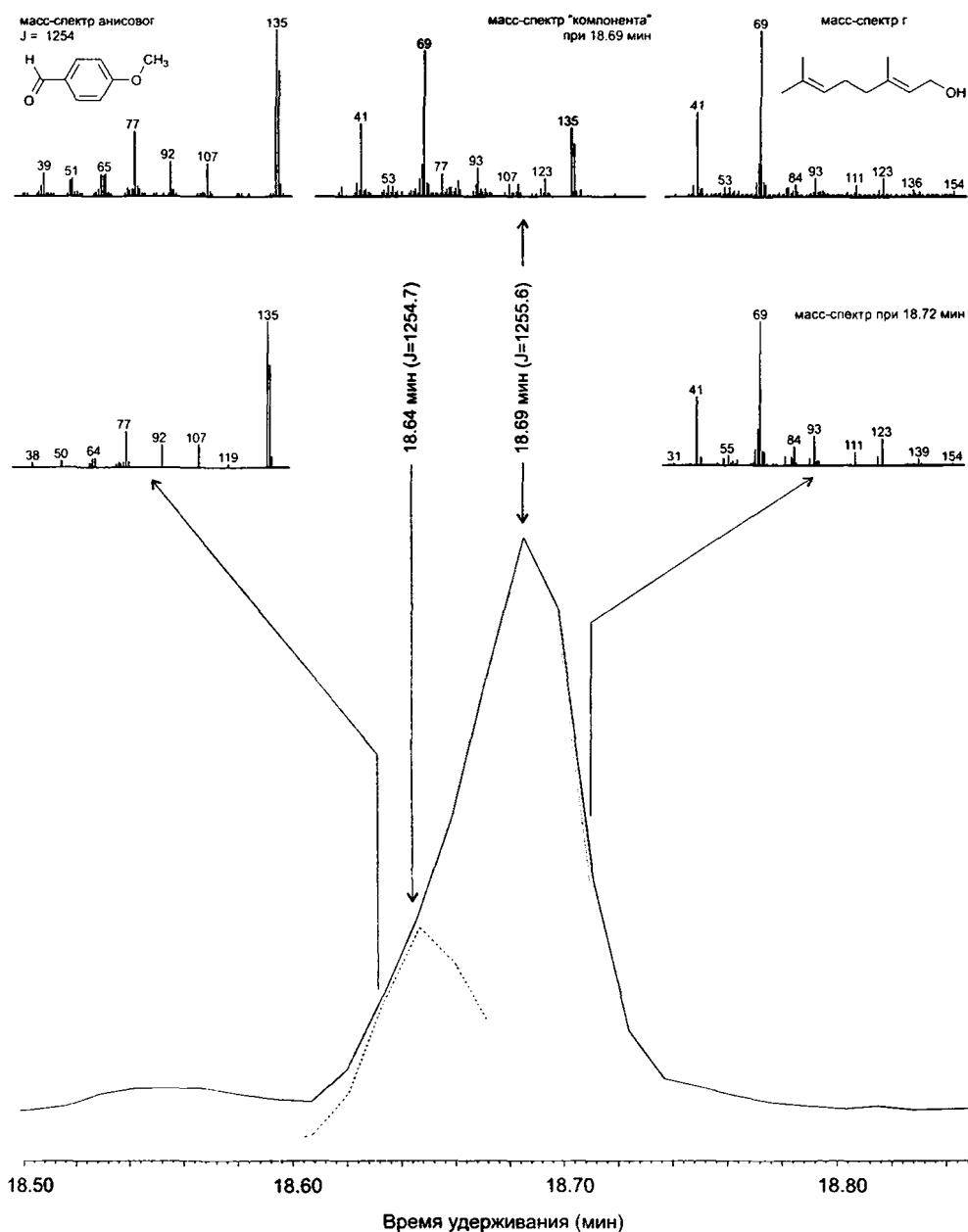


Рис. 4.8. Пример частично перекрывающихся пиков двух компонентов, дающих единственный пик искажённой формы. Колонка НР-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм), температура 50-240 °С (4°/мин). Сплошной линией (—) показан общий ионный ток, точками (.....) изображен ток по иону  $m/z = 69$ , пунктирной линией (- - -) — ток по иону  $m/z = 135$ . См. пояснения в разделе 4.3.4 на с. 165.

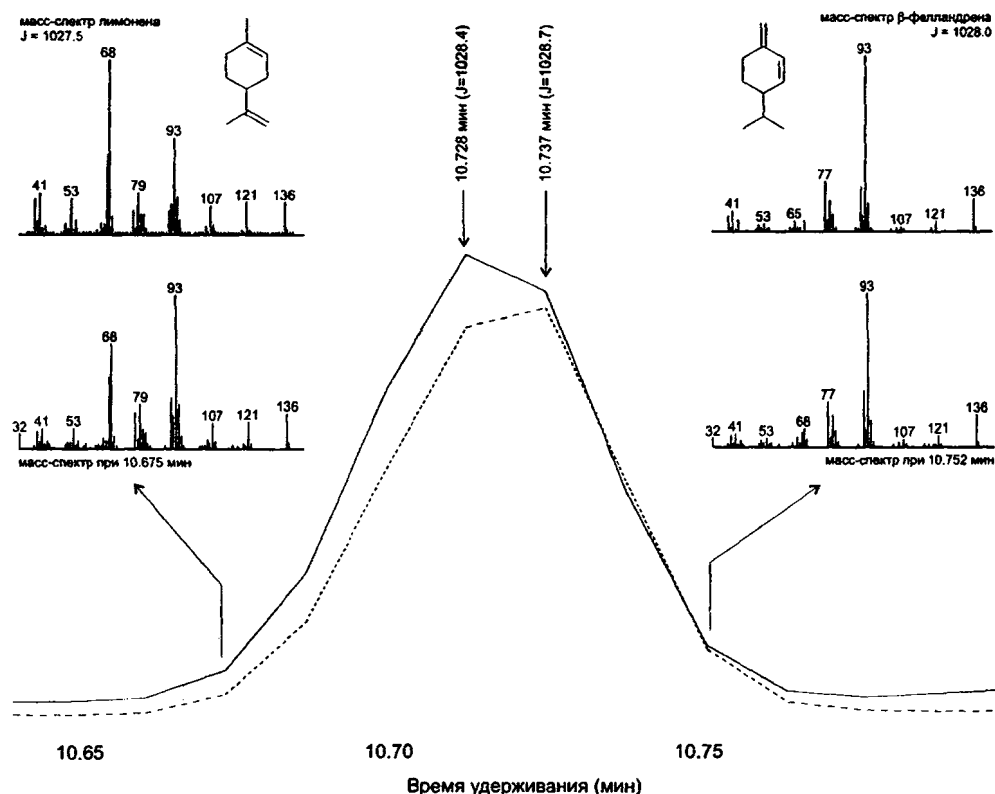


Рис. 4.9. Пример перекрывающихся пиков двух компонентов, дающих единственный пик неискажённой формы. Колонка HP-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм), температура 50-240 °C (4°/мин). Сплошной линией (—) показан общий ионный ток, точками (.....) изображен ток по иону  $m/z = 68$ , пунктирной линией (- - -) — ток по иону  $m/z = 93$ . См. пояснения в разделе 4.3.4 на с. 167.

В программе *AMDIS* чистота *всех* пиков фактически определяется в результате первичной обработки хромато-масс-спектрограммы, поскольку на этом основаны собственно результаты идентификации. В программе *MassFinder* чистоту пиков в явном виде проанализировать возможности нет, но оценить её можно «вручную», просматривая «подозрительные» пики скан за сканом и визуально сопоставляя общий вид масс-спектров в той или иной точке анализируемого пика.

При анализе летучих веществ растений встречаются пары соединений (чаще всего это пары пространственных изомеров), которые имеют практически неразличимые масс-спектры и пики которых на хроматограмме не разрешаются или разрешаются очень плохо. Одним из примеров такого рода соединений является пара эпимерных бизабололов: α-бизаболол и *эпи*-α-бизаболол. Оба стереоизомера — α-бизаболол и *эпи*-α-бизаболол — имеют практически неразличимые масс-спектры, что

иллюстрируется одинаковыми профилями токов наиболее интенсивных ионов (рис. 4.10). Индексы удерживания этих веществ также различаются незначительно и составляют  $I = 1686$  для *эпи*- $\alpha$ -бизаболола и  $I = 1688$  для  $\alpha$ -бизаболола.

В приведённых выше примерах для пар веществ (анисовый альдегид – гераниол, лимонен –  $\beta$ -фелландрен) идентификация затруднена из-за одновременного присутствия обоих веществ в смеси. Напротив, в рассматриваемом примере  $\alpha$ -бизаболол и *эпи*- $\alpha$ -бизаболол именно присутствие обоих изомеров как раз и обеспечивает надёжную идентификацию. Дело в том, что в силу ряда причин (см. раздел 2.3.3 на с. 83) для одного и того же вещества реально измеряемые на одном и том же приборе индексы удерживания могут различаться на 1-2 единицы, а разброс при выполнении анализов на разных приборах – пусть даже в точно выдержанных условиях – часто приводит к значительно большему отклонению (см. работы [286, 461, 282]). Таким образом, если в анализируемой смеси присутствует только один из изомерных бизабололов, даже при условии точного совпадения измеренного и табличного индексов удерживания остаётся сомнение в правильной идентификации.

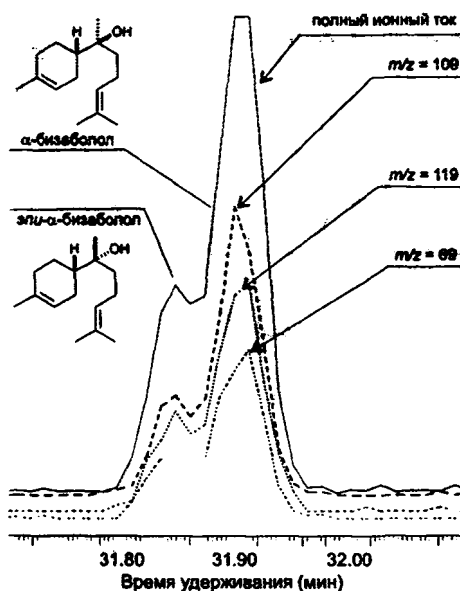


Рис. 4.10. Пример частично перекрывающихся пиков двух компонентов, имеющих одинаковые масс-спектры. Колонка HP-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм), температура 50–240°C (4°/мин). См. пояснения в разделе 4.3.4 на предыдущей

странице

## Полное перекрывание двух компонентов

Анализ пиков, образованных двумя компонентами с одинаковыми временами удерживания, почти всегда представляет собой довольно трудную задачу. В отличие от приведенного выше примера, из хроматограммы невозможно получить «чистые» спектры компонентов. Если известно, какие именно компоненты образуют «двойной» пик, то соотношение этих компонентов можно *оценить* таким же образом, как и для приведённого выше примера пары соединений лимонен– $\beta$ -фелландрен. Если

достоверно не известно, какие именно компоненты образуют «двойной» пик, то такая ситуация неотличима от пика «неизвестного» компонента.

### Перекрытие пиков трёх и более компонентов

При перекрывании пиков трёх и более компонентов простых решений не существует. Можно попробовать изменить температурный режим хроматографирования и попытаться таким образом разделить компоненты за счёт изменения селективности колонки (см. раздел 2.3.3 на с. 89). Можно попытаться выполнить запись на хроматографической колонке другого типа. Наконец, можно выполнить фракционирование образца с тем, чтобы упростить исходную смесь.

### Деконволюция

В некоторых хромато-масс-спектрометрических программных комплексах, например, в программе *AMDIS*, реализована процедура *деконволюции* (англ.: *deconvolution*), в основе которой лежит алгоритм анализа интенсивности отдельных ионных токов, и которая приводит к «разложению» сложного пика, образованного перекрывающимися компонентами, на составляющие и воссоздание их масс-спектров.

Пример результата деконволюции показан на рисунке 4.11. В интервале 23.20–23.50 мин. на хроматограмме обнаруживается несимметричный пик, образованный наложением пиков сесквитерпеновых углеводородов. Деконволюция даёт два пика с соотношением интенсивностей 18:82, масс-спектры которых идентичны масс-спектрам  $\alpha$ -цедрена и  $\beta$ -фунебрена.

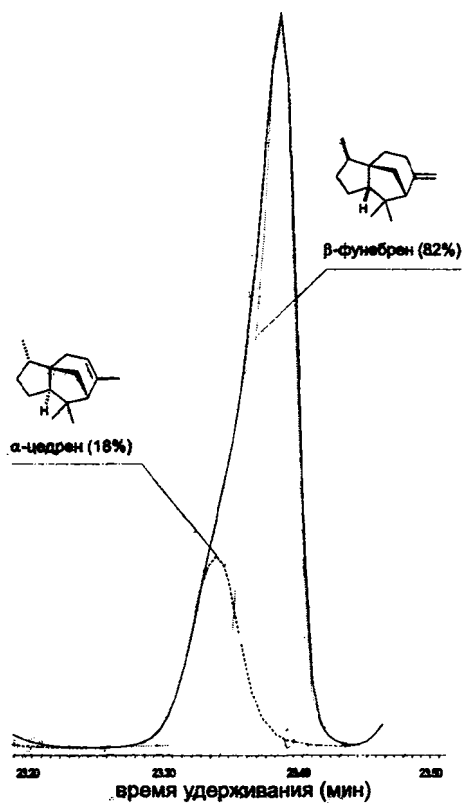


Рис. 4.11. Деконволюция фрагмента хромато-масс-спектрограммы эфирного масла Аира болотного (*Acorus calamus* L.). Колонка HP-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм), температура 50–240 °C (4°/мин). Сплошная линия — огибающая суммарного ионного тока. Пунктиром и точками показаны рассчитанные формы пиков двух компонентов в соотношении 18:82.



На рисунке 4.11 показан «идеальный» вариант, когда результат деконволюции составного пика приводит к двум пикам, масс-спектры которых в точности совпадают с масс-спектрами этих компонентов из библиотечного набора спектров.

Однако на практике далеко не всегда деконволюция составных пиков, образованных за счёт перекрывания пиков индивидуальных компонентов, позволяет решить проблему идентификации. Довольно часто деконволюция не позволяет правильно воссоздать масс-спектры перекрывающихся компонентов. Особенно часто это происходит в случаях анализа минорных компонентов, когда, во-первых, интенсивность масс-спектральных линий фона сопоставима с интенсивностями спектральных линий анализируемых компонентов и, во-вторых, когда линии фона совпадают со значимыми линиями в масс-спектрах анализируемых компонентов. В таких случаях вычитание фона и деконволюция дают искаженные масс-спектры, в которых вообще отсутствуют некоторые линии. Другое осложнение связано в перекрыванием трёх и более компонентов. В таких случаях требуется упростить хроматограмму либо за счёт изменения условий хроматографического разделения (смена температурного режима, изменение типа хроматографической колонки), либо за счёт предварительного фракционирования образца тем или иным способом.<sup>14</sup> Вместе с тем, иногда — если нет иного выхода — задачу анализа трёх перекрывающихся пиков можно решить, детально анализируя результаты деконволюции, однако каждый подобный случай представляет собой отдельную исследовательскую задачу [462].

## 4.4 Особенности анализа соединений разных групп

### 4.4.1 Терпеноиды

Терпены — углеводороды, молекулы которых построены из изопреновых звеньев  $C_5H_8$  и имеют состав  $(C_5H_8)_n$ , где  $n = 2, 3, 4, \dots$ . Терпеноиды — различные производные терпенов: спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны, и др. Терпены и терпеноиды обнаруживаются практически во всех тканях растений, продуктах жизнедеятельности некоторых бактерий и грибов, в секреторных выделениях насекомых. Различают монотерпены (2 изопреновых единицы,  $C_{10}$ ), сесквитерпены (3 изопреновых единицы,  $C_{15}$ ), дитерпены (4 изопреновых единицы,  $C_{20}$ ), сестертерпены (5 изопреновых единиц,  $C_{25}$ ), тритерпены (6 изо-

<sup>14</sup> разные варианты предварительного фракционирования образца описаны в разделе 4.5.2 на стр. 185.

преновых единиц,  $C_{30}$ ), тетратерпены (8 изопреновых единиц,  $C_{40}$ ) и политерпены.

«Летучими» в терминах газовой хроматографии (см. раздел 2.1.2 на стр. 67) оказываются большинство природных монотерпеноидов (за исключением специфических групп соединений, таких как, например, иридоидные глюкозиды) и большая часть сесквитерпеноидов (исключая большую часть сесквитерпеновых лактонов), дитерпеновые углеводороды, а также их простейшие производные – спирты и ацетаты спиртов, простые эфиры, альдегиды и кетоны, метиловые эфиры дитерпеновых кислот, а также лишь *некоторые* тритерпеновые соединения.

Обзор методов извлечения из различных природных источников и методов газо-хроматографического анализа летучих терпеноидов даны в работе [463].

### Монотерпеноиды

Монотерпеноиды представляют собой, пожалуй, наиболее простую в плане анализа группу соединений. Число природных монотерпеновых углеводородов (соединений  $C_{10}H_{16}$  и дегидрированных форм  $C_{10}H_{14}$ ) невелико, все они имеют характерные индексы удерживания, и во многих случаях достаточно «простой» капиллярной газовой хроматографии (без масс-селективного детектирования) для надёжной идентификации компонентов этой группы [131].

Кислородсодержащие монотерпеновые соединения имеют довольно широкий диапазон индексов удерживания. В нижней границе этого диапазона находятся окисленные монотерпеноиды (циклические эфиры, третичные бициклические спирты, производные нерегулярных монотерпенов групп сантолина-спирта, артемизиевого спирта и йомоги-спирта), которые перекрываются с наименее летучими монотерпеновыми углеводородами, а верхняя граница диапазона лежит в области сесквитерпеновых углеводородов. В сложных случаях при наложении пиков компонентов разных групп проблему анализа удастся решить путём хроматографического разделения пробы колоночной хроматографией на фракции разной полярности, как это описано в разделе 4.5.2 на странице 189.

### Сесквитерпеноиды

Сесквитерпеновые соединения широко распространены в природе и являются обычными компонентами многих растений. Сесквитерпеноиды содержатся часто в природных источниках в небольших количествах, однако при этом играют очень важную роль в формировании запахов [464]. Помимо этого сесквитерпеноиды являются важными компо-

нентами экстрактов насекомых, морских организмов, грибов и микроорганизмов, поэтому являются объектами пристального внимания исследователей.

Сесквитерпеноиды представляют собой наиболее проблемную в плане анализа группу соединений из-за разнообразия их структур и близости параметров удерживания и схожести масс-спектров. Особую трудность представляет анализ сесквитерпеновых углеводов  $C_{15}H_{24}$ . Во-первых, многие сесквитерпены имеют очень близкие значения индексов удерживания, и даже применение самых эффективных капиллярных колонок не всегда позволяет достичь полного разделения, поскольку в ряду сесквитерпеноидов наблюдается самая большая плотность компонентов на единицу индекса удерживания<sup>15</sup>. Во-вторых, масс-спектры многих сесквитерпенов, принадлежащих к разным структурным типам, лишь незначительно отличаются друг от друга. По этим причинам даже идентичность масс-спектра исследуемого вещества с библиотечным спектром и совпадение индекса удерживания анализируемого компонента с опубликованными в литературе данными *не гарантирует надежной идентификации*. К сожалению, неверная идентификация сесквитерпеноидов далеко не редкость в мировой литературе, а ошибочная идентификация порождает иногда целый каскад ошибок в последующих публикациях [293]. Гарантией надёжной идентификации является использование в хромато-масс-спектрометрических экспериментах заведомого образца, предварительно выделенного и идентифицированного независимым методом (как правило — с использованием ядерного магнитного резонанса).

## Дитерпеноиды

Дитерпеновые соединения являются обычными метаболитами хвойных деревьев и представлены дитерпеновыми углеводородами  $C_{20}H_{32}$  (иногда дегидропроизводными и нор-производными), альдегидами, спиртами и их ацетатами, циклическими эфирами и метиловыми эфирами смоляных кислот. Дитерпеноиды принадлежат к труднолетучим веществам и требуют для анализа достаточно высоких температур. Поэтому главной проблемой при проведении хромато-масс-спектрометрических исследований становится подбор таких температурных режимов хроматографического разделения, при которых обеспечивается разумное время анализа, но не происходит термодеструкции компонентов. Не вы-

<sup>15</sup> Под «плотностью компонентов на единицу индекса удерживания» имеется в виду количество хроматографических пиков, появляющихся на хроматограмме во временном отрезке, соответствующем одной единице в шкале индексов удерживания.

зывает особых проблем анализ большинства дитерпеновых углеводов, простейших кислородсодержащих производных (спиртов и диолов, альдегидов и кетонов, простых и сложных эфиров) и дитерпеновых (смоляных) кислот, которые обычно разделяют и идентифицируют в виде метиловых эфиров. Дитерпеновые соединения и нордитерпеноиды — обычные продукты, обнаруживаемые при пиролитической хроматографии ископаемых органических продуктов и материалов, например, янтаря [101].

### Тритерпеноиды

Подавляющее большинство растительных тритерпеноидов не поддаются прямому анализу с помощью ГЖХ, поскольку высокие температуры анализа вызывают деструкцию соединений. Исключение составляют некоторые особые группы тритерпеноидов: тритерпеновые углеводы, стерины *зоостерины* и *фитостерины*, моно- или бифункциональные производные (тритерпеновые спирты, альдегиды, кислоты).

Поскольку во многих случаях анализируются очень малые количества веществ, образцы в ходе пробоподготовки и последующего хранения стабилизируют добавками антиоксидантов. Например, для защиты от окисления в ходе продолжительного гидролиза и выделения добавляют 3%-ный спиртовой раствор пирогаллола, а для защиты от окисления при хранении очищенных образцов и стандартов добавляют 3-трет-бутил-4-гидроксианизол из расчёта 5 мг стабилизатора на каждый миллилитр раствора; такие растворы в темноте хранятся неизменными по крайней мере 6 месяцев [465].

Растительные стерины и тритерпеновые спирты редко анализируют напрямую из-за невысокой летучести: чаще их сначала превращают в производные по гидрокислной группе и полученные соединения анализируют методом ГЖХ.

**Метиловые эфиры.** Обычно тритерпеновые кислоты анализируют методом ГЖХ в виде метиловых эфиров [466]. Разработаны быстрые методики анализа наиболее распространённых тритерпеновых кислот (урсоловая, олеаноловая, бетулиновая) с порогом обнаружения  $2.5\text{--}2.7 \times 10^{-8}$  г методом хромато-масс-спектрометрии соответствующих метиловых эфиров [467].

**Ацетаты.** О-Ацильные производные тритерпеноидов не часто используются для идентификации стерinov и тритерпеновых спиртов, хотя описаны примеры успешного анализа [468, 469].

**Триметилсилиловые эфиры.** О-Триметилсилиловые эфиры являются удобными производными для анализа большого числа разнообразных гидроксилсодержащих соединений (спиртов, кислот, аминов),

в том числе стеринов и тритерпеновых спиртов. Современные силилирующие агенты реагируют с гидроксипроизводными быстро и количественно, давая лишь летучие побочные продукты, поэтому реакционные смеси, образующиеся в результате силилирования, подвергаются газохроматографическому анализу, как правило, без какой-либо очистки. Единственным недостатком триметилсилильных производных является их низкая устойчивость при хранении из-за легкости гидролиза. Чтобы продлить время их жизни, образец после силилирования следует хранить в морозильной камере холодильника.

Наибольшее число опубликованных успешных анализов фитостеринов и тритерпеноидов, а также зоостеринов выполнены на триметилсилильных производных, с помощью которых можно обнаружить очень малые количества вещества. Так, при исследовании стеринов грибов удаётся обнаружить  $10^{-11}$  г эргостерина [470].

Триметилсилиловые эфиры с успехом используются в анализе наиболее распространённых тритерпеновых кислот (урсоловой и олеаноловой) [471], в том числе и в археологическом ладане [114].

В Приложении В на стр. 790 приведены методики получения *O*-триметилсилильных производных.

***трет*-Бутилдиметилсилиловые эфиры.** Перспективными производными для анализа труднолетучих липидов методом ГЖХ являются *O*-*трет*-бутилдиметилсилиловые эфиры (TBDMS от *англ. tert-butyl*dimethylsilyl-). TBDMS-эфиры более чем в 100 раз более устойчивы *O*-триметилсилиловых эфиров. Во-первых, *O*-*трет*-бутилдиметилсилиловые эфиры, в отличие от *O*-триметилсилиловых эфиров, заметно гидролизуются только в сильно кислых условиях, во-вторых, могут быть очищены тонкослойной хроматографии. Образование *O*-*трет*-бутилдиметилсилиловых эфиров заметно увеличивает время удерживания при ГЖХ. При использовании хромато-масс-спектрометрии хроматографические пики *O*-*трет*-бутилдиметилсилиловых эфиров очень легко определяются, поскольку в масс-спектрах электронного удара почти всегда максимальную интенсивность имеет пик  $[M]^+ - 57$ , соответствующий потере *трет*-бутильного радикала. С использованием *O*-*трет*-бутилдиметилсилиловых эфиров успешно исследованы довольно сложные липиды, включая простагландины.

В Приложении В на стр. 790 приведены методики получения *O*-*трет*-бутилдиметилсилиловых эфиров.

**Винилдиметилсилиловые эфиры** (VDMS от *англ. vinyl*dimethylsilyl) успешно использованы для хромато-масс-спектрометрического определения стероидов и каннабиноидов [472].

При анализе стеринов, тритерпеновых спиртов, их силильных про-

изводных и родственных соединений не принято использовать индексы удерживания при идентификации компонентов смеси. Связано это, по всей вероятности, с тем, что при анализе смесей обсуждаемых соединений методом газо-жидкостной хроматографии требуется очень быстрый подъём температуры (иногда до 60 °C в минуту), в результате чего индексы удерживания воспроизводятся плохо. Вместо индексов удерживания в этих случаях используют относительные времена удерживания (*англ.* Relative Retention Times = RRT), которые вычисляются как время удерживания определяемого компонента, отнесённое ко времени удерживания вещества, выбранного в качестве стандарта. Не существует общепринятого стандарта для измерения относительных времен удерживания.

В Приложении Г приведены таблицы с параметрами удерживания и масс-спектрометрическими характеристиками стеринов и тритерпенов и соответствующих *O*-ацильных производных (таблица Г.1 на стр. 797), *O*-триметилсилильных производных стеринов и тритерпеновых спиртов (таблица Г.2 на стр. 799). Все данные по относительным временам удерживания, взятые из разных работ, для удобства сравнения пересчитаны к  $\beta$ -ситостерину, время удерживания которого принято за 1.00.

Поскольку во многих случаях важнейшим определяемым параметром является содержание исследуемых соединений, к смеси добавляют чистое вещество, которое служит одновременно внутренним стандартом для количественного анализа и для вычисления относительных времен удерживания. При выборе стандарта для количественного анализа учитывают следующие обстоятельства: во-первых, добавляемое вещество должно отсутствовать в анализируемой смеси, во-вторых, стандарт должен иметь ту же химическую природу, что и анализируемые компоненты, во-вторых, стандарт по уровню летучести должен был схож с целевыми компонентами смеси, чтобы появиться вблизи области хроматограммы, содержащей нужные компоненты. Часто используют 5 $\alpha$ -холестан, холестерин, бетулин. Так, при исследовании зоостеринов используют 5 $\alpha$ -холестан, а при исследовании стеринов в пищевых растительных маслах – бетулин, который в пищевых маслах не содержится.

#### 4.4.2 Алифатические соединения

Число разнообразных алифатических соединений, присутствующих в эфирных маслах и различных экстрактах не очень велико и ограничено низшими и жирными спиртами и соответствующими альдегидами, линейными углеводородами и некоторыми редко встречающимися разветвлёнными углеводородами, низшими карбоновыми кислотами и их эфирами, являющимися компонентами природного липидного комплек-

са, полный газо-хроматографический анализ которого представляет собой отдельную область исследований [473].

Состав смесей алифатических соединений, составляющих кутикулярные воска листьев, можно анализировать, проведя предварительное силилирование [68]. Вместе с тем, сообщается об анализе состава восков и других труднолетучих природных веществ напрямую с использованием газо-хроматографических методов [474].

Алифатические соединения (углеводороды, спирты, альдегиды) обнаруживаются, как правило, в виде рядов гомологов, идентификация которых по масс-спектрам и индексам удерживания не вызывает серьёзных затруднений. Часть из этих веществ является артефактами (см. раздел 4.6 на стр.194), часть – природными соединениями, являющимися чаще всего компонентами растительного воска. Появление в образцах эфирного масла труднолетучих насыщенных углеводородов жирного ряда связано, как правило, с длительной гидро- или пародистилляцией растительного сырья, а соотношение компонентов отражает особенности состава воска исследуемого вида растительного сырья (рис. 4.12).

Об анализе образцов, содержащих свободные кислоты, сказано в разделе 4.5.2 на стр. 193.

Известные трудности возникают при анализе некоторых производных низших кислот. Иногда в эфирных маслах встречаются эфиры валериановых кислот — изовалериановой (3-метилмасляной) и 2-метилмасляной. При их совместном присутствии идентификация, как правило, не вызывает трудностей, поскольку обычно индекс удерживания эфира 2-метилмасляной кислоты на 3–11 единиц меньше индекса удерживания эфира изовалериановой кислоты. Исключение составляют эфиры некоторых фенолов (тимол и карвакрола) и  $\alpha$ -фенхилового спирта, для которых индексы удерживания эфиров 2-метил- и 3-метилмасляных кислот совпадают. Если же в образце присутствует только один из этих эфиров, то идентификация может быть затруднительной из-за того, что эфиры 2-метил- и 3-метилмасляных кислот дают очень схожие спектры.

Дополнительные трудности возникают из-за присутствия в молекуле 2-метилмасляной кислоты асимметрического атома углерода, что приводит к тому, что хиральные спирты могут давать пару диастереомерных эфиров 2-метилмасляной кислоты. В некоторых случаях эту пару диастереомеров удаётся разделить (как, например, для эфиров артемизиевого спирта), а иногда — нет (эфиры хризантемилового спирта). Прецизионный анализ масс-спектров позволяет, тем не менее, отличить эти изомеры за счет различий в их масс-спектрах. Различия эти состоят в том, что, во-первых, для эфира 2-метилмасляной кислоты интенсивность пика иона  $m/z$  57, как правило, выше, чем для эфира 3-метилмасляной кислоты, и, во-вторых, отношение интенсив-

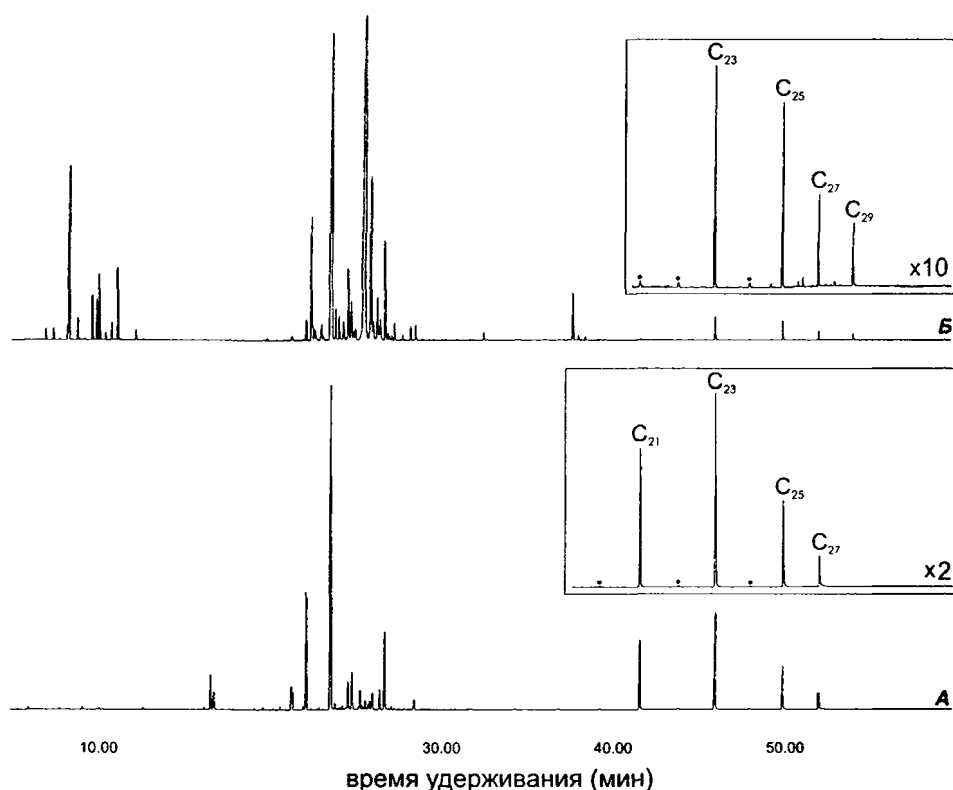


Рис. 4.12. Высшие жирные углеводороды в эфирном масле. Хромато-масс-спектрограммы углеводородных фракций эфирного масла почек березы повислой *Betula pendula* Roth. (хроматограмма А, гидродистилляция в течение 10 час.) и тысячелистника обыкновенного *Achillea millefolium* L. (хроматограмма Б, гидродистилляция в течение 5 час.). Колонка НР-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25 мкм), температура 50–240°C (4°/мин). Звездочками отмечены пики *n*-алканов, добавленных в образцы в качестве внутренних стандартов. См. пояснения в тексте на стр. 178

ностей ионов  $m/z = 43$  и  $m/z = 41$  несколько больше для эфира 3-метилмасляной кислоты. Из-за того, что полученные на разных приборах и в разных условиях масс-спектры одного и того же вещества могут заметно отличаться один от другого, отмеченные выше отличия масс-спектров эфиров 2-метил- и 3-метилмасляных кислот можно считать достоверными только при условии записи спектров в одинаковых условиях, что можно достичь тогда, когда в смеси присутствуют одновременно оба изомерных эфира. Если же в анализируемом образце присутствует только один из изомеров, то ввиду близости величин индексов удерживания и схожести масс-спектров можно допустить ошибку в идентификации, и достоверная идентификация возможна только



при наличии стандартного (заведомого) образца.

На рисунке 4.13 показан фрагмент хроматограммы с пиками эфиров изовалериановой (3-метилмасляной) и 2-метилмасляной кислот, а приведенные масс-спектры соответствующих компонентов демонстрируют упомянутые выше отличия в масс-спектрах изомеров.

### 4.4.3 Ароматические производные

Соединения, содержащие в составе молекулы ароматические фрагменты, часто имеют весьма «бедные» масс-спектры, из-за чего идентификация компонентов такого рода по масс-спектрам оказывается не всегда надежной. Иногда вид масс-спектра всецело определяется характером ароматического фрагмента, входящего в состав молекулы вещества, и мало чувствителен к структуре остальной части молекулы. В таких случаях разные по структуре вещества ароматического ряда дают весьма схожие масс-спектры из-за идентичности в них ароматического фрагмента. Далее, если в соединениях других структурных групп, как правило, мало различаются масс-спектры пространственных изомеров, то для ароматических производных не только пространственные изомеры дают схожие масс-спектры, но и структурные изомеры, отличающиеся расположением заместителей в ароматическом ядре, зачастую неразличимы по их масс-спектрометрическим данным. Трудность идентификации по масс-спектрам приводит к тому, что даже в широко распространённых атласах спектров есть случаи ошибочного отнесения изомеров, как это произошло, например, с изомерами цимола [2, 3, 4], масс-спектры которых не только сильно схожи между собой, но и слабо отличаются от 3,7,7-триметил-1,3,5-гептатриена [475] (см. рисунок 4.14).

## 4.5 Дополнительная пробоподготовка

Обсуждавшиеся выше в Главе 1 различные методы извлечения летучих веществ могут быть разделены на 2 группы в соответствии с тем, обеспечивают ли они извлечение только летучей субстанции или же приводят к экстракции нелетучих компонентов наряду с извлечением целевых летучих веществ. Экстракты, получаемые разными методами, не только имеют разные свойства с точки зрения их применения, но требуют зачастую разных подходов к анализу. Отметим некоторые особенности состава экстрактов, получаемых с использованием различных процедур. Поскольку речь идёт об исследовании состава методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, то главный вопрос, который требуется прояснить, состоит в том, какова доля *летучих* компонентов

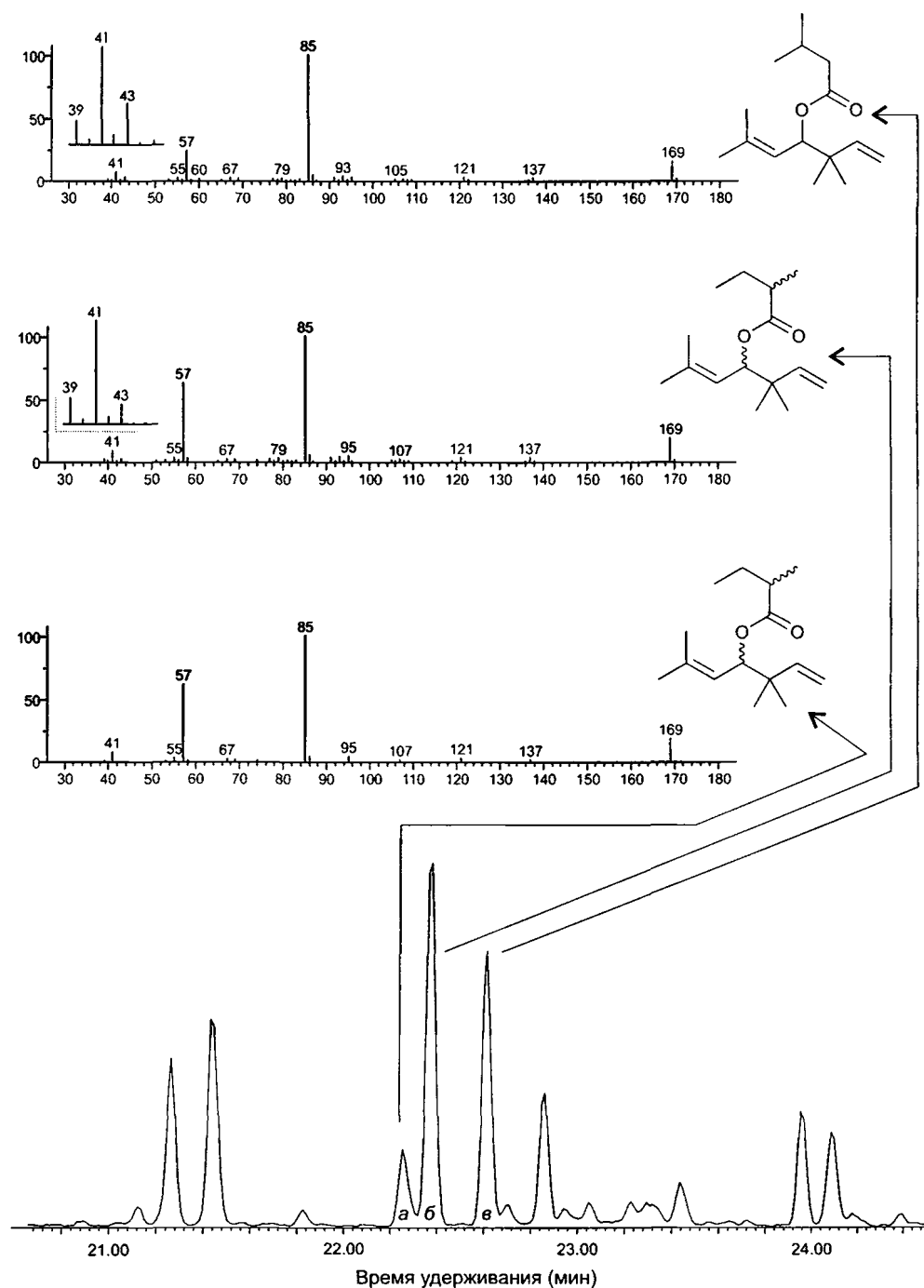


Рис. 4.13. Фрагмент хроматограммы эфирного масла *Artemisia santolinifolia* Turcz. ex. Bess. Колонка HP-5ms 30 м × 0.25 мм, неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан (0.25  $\mu$ м), температура 50–240 °C (4°/мин). Буквами обозначены пики диастереомерных эфиров артемизиевого спирта и 2-метилмасляной кислоты (а и б) и 3-метилмасляной (изовалериановой) кислоты (в). См. пояснения в тексте в разделе 4.4.2 на предыдущей странице

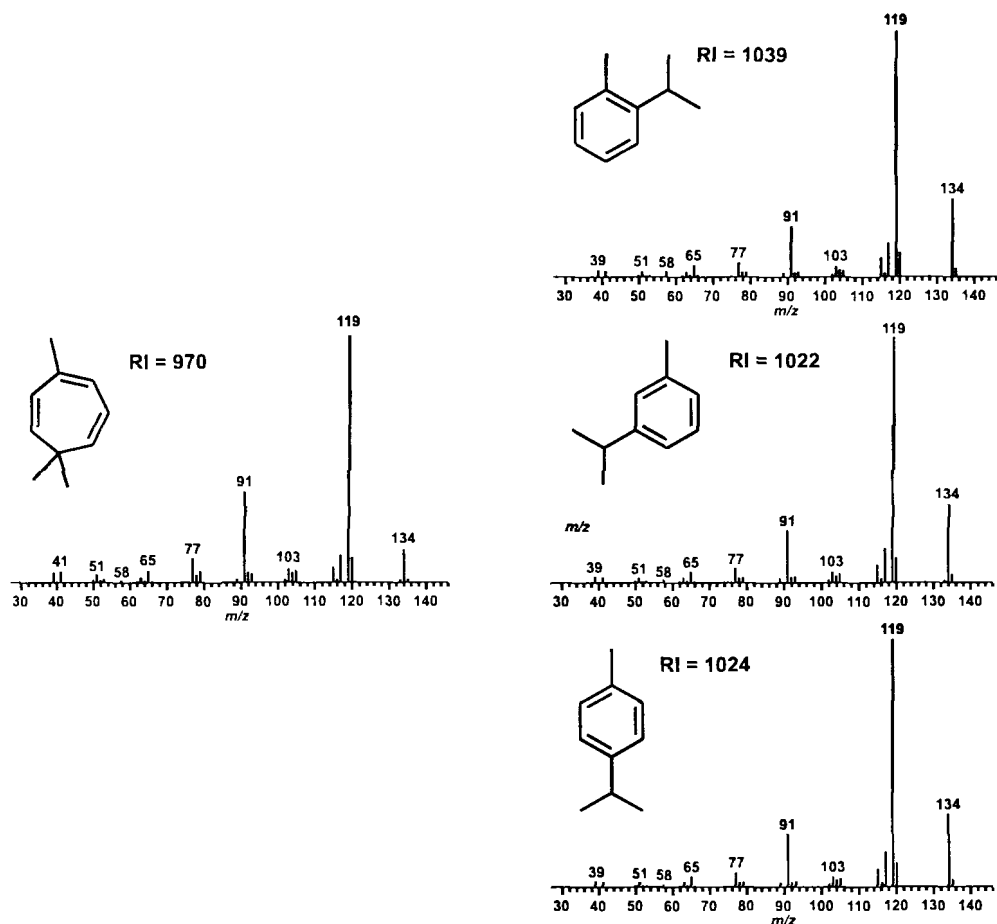


Рис. 4.14. Масс-спектры 3,7,7-триметил-1,3,5-гептатриена (слева) и изомерных *орто*-, *мета*- и *пара*-цимолов (справа)

в образце масла, то есть какова доля компонентов, которые могут быть обнаружены и идентифицированы газо-хроматографическими методами. В идеале образец, предназначенный для анализа методом ГЖХ или ГЖХ-МС, не должен содержать нелетучих примесей. В этом случае анализ образца даёт достоверную информацию о составе анализируемой смеси, поскольку на хроматограмме видны все компоненты смеси. Далеко не все методы извлечения летучих веществ обеспечивают экстракцию только летучих компонентов, поэтому часто перед проведением анализа требуется выполнить дополнительную пробоподготовку, чтобы обеспечить требуемое качество исследования. Далее, в разделе 4.5.2 на стр. 185 будет более подробно обсуждаться, почему важно знать о присутствии в образце нелетучих примесей, а пока рассмотрим все перечисленные в Главе 1 методы с точки зрения возможности экстракции нелетучих компонентов.

### 4.5.1 Растительные экстракты с точки зрения газохроматографического анализа

#### Гидродистилляция и пародистилляция

Перегонка с паром по сути своей является способом выделения *только* летучих веществ, однако это не означает, что получаемые методом паро- или гидродистилляции масла не могут содержать какого-то количества нелетучих компонентов. Во-первых, нелетучие или труднолетучие примеси могут появиться в результате неправильной обработки масла (см. раздел 4.6.3 на стр. 215). Во-вторых, в процессе извлечения паром иногда получаются крайне лабильные соединения, которые уже в приемнике подвергаются необратимым превращениям с образованием нелетучих продуктов. На практике это часто выражается в том, что в процессе сбора масла на стенках приемника образуется налёт различного окрашенных воскоподобных веществ, которые полностью не растворяются ни в самом масле, ни в органических растворителях. Появление такого палёта является сигналом того, что в масле содержатся нестабильные компоненты, и что собранное масло может содержать частично растворенные олигомерные или полимерные компоненты.

#### Двойная экстракция

Описанная в разделе 1.6.2 на стр. 48 двойная экстракция — гидродистилляция с одновременной экстракцией отгоняющегося материала легкокипящим органическим растворителем — позволяет отделить только летучие вещества, а нелетучие примеси могут появиться в образце, как правило, только за счёт неправильной обработки (см. выше).

#### Экстракция парами органического растворителя

Экстракция парами органического растворителя (см. раздел 1.6.3 на стр. 49) даёт экстракт, который содержит исключительно летучие компоненты. Этот метод экстракции является более «чистым» по сравнению с паро- и гидродистилляцией, поскольку он исключает протекание всех побочных процессов, обусловленных влиянием на компоненты сырья горячей воды или водяного пара.

#### Анфлераж и мацерация

Получаемые этими методами продукты *всегда* содержат то или иное количество жиров (триглицеридов жирных кислот): максимальное содержание жира — в помадах, минимальное — в экстрейтах и абсолютах. Хотя при анфлераже и мацерации используются только очень чистые

жиры, в конечном продукте могут обнаруживаться также примеси, сохранившиеся в исходном жире, который применялся для улавливания (анфлераж) или экстракции (мацерация) летучих душистых веществ. Кроме того, в результате мацерации из растительного материала экстрагируются не только летучие соединения, но и нелетучие липофильные вещества различных групп: пигменты (каротиноиды), воска, жирные масла и т.п.

### Экстракция растворителями и суперкритическими флюидами

При экстракции органическими растворителями и суперкритическими флюидами помимо летучих веществ из сырья извлекаются также и другие вещества, количество и состав которых определяется как видом используемого сырья, так и свойствами экстрагента. Как правило, менее полярные растворители (углеводороды) извлекают меньше, а более полярные (спирты) — больше посторонних веществ. Даже при использовании таких малополярных растворителей как гексан, в экстракт попадают воска и триглицериды жирных кислот, полипренолы, тритерпеноиды, эфиры жирных кислот и терпеновых спиртов и т.п. Если получаемое экстракцией масло не подвергалось дальнейшей очистке перегонкой, то оно *всегда* содержит то или иное количество растворителя, который использовался для экстракции. При экстракции бензолом, например, остаточное количество растворителя в масле может достигать 20%!

### Прессование

Прессование — как метод извлечения — одинаков как при получении эфирных масел, так и при получении пищевых и технических жирных масел. Поэтому получаемые прессованием эфирные масла могут содержать нелетучие примеси — жирные масла, если таковые были в составе компонентов перерабатываемого сырья. Нелетучие примеси могут также появляться в результате экстракции сырья уже отжатым эфирным маслом. Так, например, масло цитрусовых получают прессованием целых плодов или отделённой от мякоти кожуры с последующим сепарированием (центрифугированием) масла и отделением его от водной фазы (сока). При таком способе нерастворимое в воде масло после отжима находится в эмульгированном состоянии и выступает в качестве *экстрагента* по отношению к веществам, находящимся в водной фазе. Поэтому в конечном итоге получаемое масло содержит не только те компоненты, которые извлекаются при разрушении специализированных хранилищ эфирного масла, но и компоненты, экстрагируемые эфирным маслом в ходе процесса переработки.

## Твёрдофазная экстракция

Несмотря на то, что существует множество вариантов осуществления твёрдофазной экстракции (раздел 1.6.6 на стр. 54), все приёмы делятся на 2 группы: экстракция из газовой фазы над анализируемым объектом (сорбция на тонкую нить или на ленту, заполненную сорбентом колонку, покрытые изнутри полимером тонкий капилляр или специальную иглу) и экстракция перечисленными выше устройствами из жидкой фазы (включая экстракцию на якорь магнитной мешалки) или при непосредственном контакте с твердым объектом (экстракция на полимерную ленту). Экстракция из газовой фазы обеспечивает получение только летучих веществ, в то время как другие варианты приводят к сорбции на полимерном покрытии как летучих, так и нелетучих веществ. Однако характер дальнейшей обработки (термодесорбция) позволяет вводить в хроматограф *только* летучую часть экстракта, а нелетучие вещества остаются на сорбенте.

### 4.5.2 Предварительная обработка образца и дополнительная пробоподготовка

Наиболее простым в осуществлении является прямой анализ экстракта — то есть газо-хроматографический анализ *цельного* экстракта, вводимого в хромато-масс-спектрометр без какого-либо предварительного разделения. Однако такой вариант анализа даёт удовлетворительные результаты только в случае эфирных масел и перегнанных образцов. Во многих же других случаях такой анализ не дает желаемого результата. Причин тому может быть несколько. Во-первых, в анализируемом образце могут присутствовать нелетучие органические вещества, попадание которых в хроматограф крайне не желательно, или которые при попадании в испаритель или колонку искажают хроматограмму. Во-вторых, как уже говорилось в разделе 4.3.4 на стр. 171, на хроматограмме могут присутствовать пики, образованные за счет перекрывания пиков двух, трёх, а то и более компонентов. В-третьих, некоторые минорные компоненты не могут быть достоверно идентифицированы из-за инструментальных ограничений. Последнюю причину следует отметить особо.

Всякий прибор имеет ограниченный динамический диапазон измерений, и всякая хроматографическая колонка имеет ограниченную емкость, следствием чего является невозможность одновременного получения достоверной информации об очень больших и об очень маленьких пиках. При вводе в хроматограф количества пробы, оптимального для анализа макрокомпонентов, пики микрокомпонентов недостаточно ин-

тенсивны или же теряются в шумах. Невысокое отношение сигнал/шум не позволяет провести интегрирование с приемлемой точностью, а малая интенсивность пика минорного компонента дает масс-спектр, который содержит только часть ионов. Наоборот, при увеличении объёма вводимой пробы проявляются хорошо оформленные пики минорных компонентов, но при этом пики макрокомпонентов оказываются искажёнными из-за перегрузки колонки. Хотя в этом случае интенсивность сигналов минорных компонентов вполне достаточна для получения хороших масс-спектров, но из-за сильного искажения пиков результаты интегрирования оказываются недостоверными.

В качестве иллюстрации сказанного можно привести фрагмент хромато-масс-спектрограммы смеси монотерпеновых соединений (рис. 4.15 на стр. 187): при малой концентрации образца (0.15%) пики основных компонентов смеси имеют правильную форму, однако лишь некоторые из минорных компонентов проявляются на хроматограмме из-за ограниченного диапазона детектирующей системы. При увеличении концентрации анализируемого образца в 20 раз удаётся обнаружить пики ряда минорных компонентов (отмечены звёздочкой), однако при этом пики основных компонентов сильно искажены из-за перегрузки колонки (не показано на рисунке).

Таким образом, в ряде случаев требуется предварительная обработка образца либо с целью удаления нежелательных (нелетучих) компонентов, либо с целью разделения сложной смеси на фракции с целью облегчения анализа, или же для концентрирования и преодоления за счет этого приборных ограничений.

К методам, используемым для предварительной обработки образцов для хромато-масс-спектрометрического исследования, предъявляются, в сущности, простые правила: (1) методы должны обеспечивать необходимое разделение смеси, (2) методы не должны приводить к изменению компонентов смеси (деструкции, изомеризации и т.д.) и образованию артефактов (см. раздел 4.6).

## Перегонка

Обсуждаемая нами в данной книге хромато-масс-спектрометрия основана на газовой хроматографии, с помощью которой анализируют летучие вещества, то есть те вещества, которые могут пройти через нагретую хроматографическую колонку в токе газа-носителя. Прежде чем попасть в колонку, введённый в прибор образец оказывается в испарителе, где кратковременно нагревается до температуры 230-300°C. Если в анализируемом образце содержатся нелетучие или труднолетучие компоненты, то они частью оседают на стенках испарителя, частью —

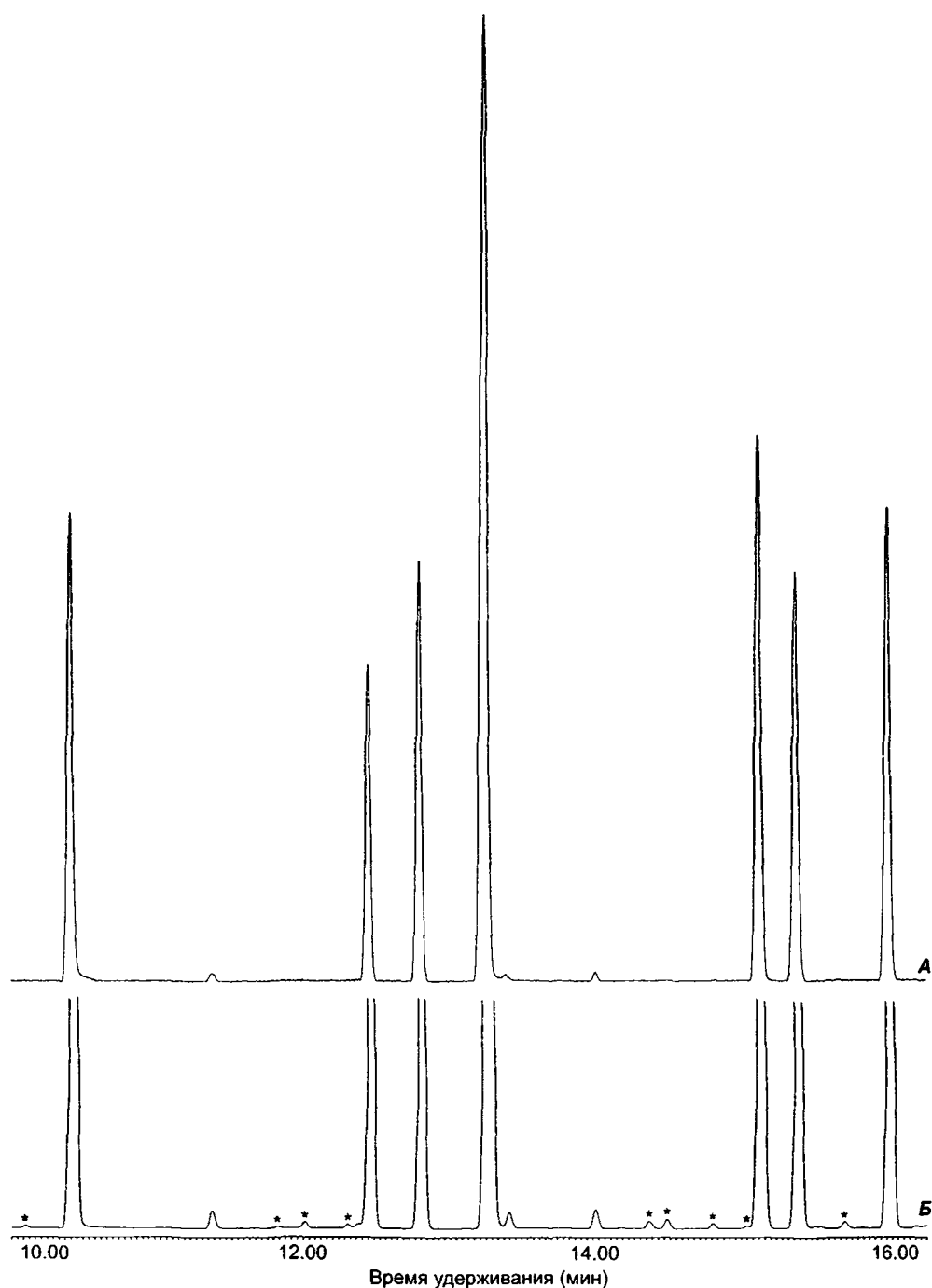


Рис. 4.15. Фрагмент хроматограмм смеси монотерпеновых соединений, записанных для образцов разных концентраций при одинаковом объеме вводимой пробы (1  $\mu\text{л}$ ): А – концентрация 0.15%, Б – концентрация 3.0%. Звёздочкой отмечены пики компонентов, не проявляющиеся при концентрации 0.15% (см. пояснения в тексте в разделе 4.5.2 на предыдущей странице).



уносятся в колонку, где в лучшем случае оседают в начальной части колонки, постепенно накапливаясь и уменьшая её ёмкость, в худшем — выводят колонку из строя.

Наилучший способ освободиться от нелетучих и труднолетучих веществ — это перегонка при атмосферном или пониженном давлении. Во многих случаях более предпочтительной является перегонка в вакууме, поскольку работа при пониженном давлении позволяет минимизировать дополнительное температурное воздействие на анализируемый образец и свести, таким образом, к минимуму возможность образования артефактов за счёт термодеструкции и термоизомеризации (см. 4.6.1 раздел на стр. 194). В лабораторной практике известны различные варианты аппаратного оформления перегонки и микроперегонки в вакууме, которые подробно описаны в учебной литературе, поэтому мы не будем здесь останавливаться на обсуждении экспериментальных подробностей перегонки. Приведём лишь пример использования перегонки в вакууме для отделения легколетучих веществ с целью облегчения анализа высококипящих компонентов.

**Перегонка эфирного масла можжевельника.** Образец эфирного масла Можжевельника сибирского (*Juniperus sibirica* Burgsd.) объемом 10 мл помещают в перегонную колбу ёмкостью не менее 25 мл, снабжённую коротким дефлегматором, включают интенсивное перемешивание<sup>16</sup>, установку подсоединяют к вакуумной линии через охлаждаемую жидким азотом ловушку, постепенно доводят остаточное давление до 5-7 мм рт.ст.<sup>17</sup> включают нагрев и температуру бани поднимают в течение 15-30 мин. от комнатной до +100 °С. Процесс перегонки завершается через несколько мин. После охлаждения до комнатной температуры получают 8 мл легкокипящей фракции в виде бесцветной подвижной жидкости, около 20 мкл конденсата в охлаждаемой жидким азотом ловушке и около 2 мл слегка желтоватого вязкого масла в качестве кубового остатка.

**Анализ полученных фракций.** Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа полученных фракций показаны на рисунке 4.16. Цельное масло (хроматограмма А) со-

<sup>16</sup> интенсивное перемешивание необходимо для обеспечения интенсивного но спокойного (без разбрызгивания) парообразования, а короткий дефлегматор предохраняет от попадания содержимого перегонной колбы в приёмник в случае вспенивания и разбрызгивания

<sup>17</sup> иногда при вакуумной перегонке эфирных масел, полученных гидро- или пародистилляцией, наблюдается бурное вспенивание при понижении давления, что связано с выделением растворённых газов

держит около 50%  $\alpha$ -пинена, высокий пик которого не позволяет получить достаточно интенсивные пики множества компонентов — сесквитерпеновых углеводородов и их кислородсодержащих производных (пики в области 22-32 мин.). Отгонка в вакууме легколетучей фракции монотерпеновых углеводородов (хроматограмма *Б*) позволяет сконцентрировать сесквитерпеноиды (хроматограмма *В*), которые в этом случае значительно легче анализировать.

### Хроматографическое разделение

Анализ хроматограммы кубового остатка после отделения летучей части эфирного масла Можжевельника сибирского (хроматограмма *В* на рисунке 4.16) показывает, что в ней присутствует значительное количество частично или полностью перекрывающихся пиков. Дальнейшее упрощение может быть достигнуто путем фракционирования с использованием колоночной хроматографии. Фракционирование состоит в выделении групп компонентов — углеводородов, малополярных окисленных производных (простых и сложных эфиров, альдегидов и кетонов) и полярных веществ (спиртов и т.п.):

**Фракционирование высококипящей фракции можжевелового масла методом колоночной хроматографии.** Образец высококипящей фракции эфирного масла Можжевельника сибирского (*Juniperus sibirica* Burgsd.) (100 мкл) растворяют в 0.5 мл гексана и полученный раствор вносят в хроматографическую колонку ( $\varnothing = 0.8$  см,  $l = 15$  см), заполненную силикагелем (0.063-0.100 мм). Гексаном (20 мл) элюируют углеводороды, смесью гексана и диэтилового эфира (1:20 по объёму) — малополярные кислородсодержащие вещества (карбонильные соединения, простые и сложные эфиры), чистым диэтиловым эфиром — спирты и полифункциональные кислородсодержащие производные. Контроль полноты разделения осуществляют тонкослойной хроматографией (рис. 4.17), результаты анализа фракций методом хромато-масс-спектрометрии показаны на рисунке 4.18.

На рисунке 4.17 показаны результаты тонкослойной хроматографии фракций, полученных при разделении высококипящей фракции эфирного масла Можжевельника сибирского (*Juniperus sibirica* Burgsd.). Как видно из рисунка, фракционирование позволяет упростить исходную смесь, разделив её на фракции углеводородов (2), малополярных кислородсодержащих соединений (3) и высокоокисленных соединений (4).

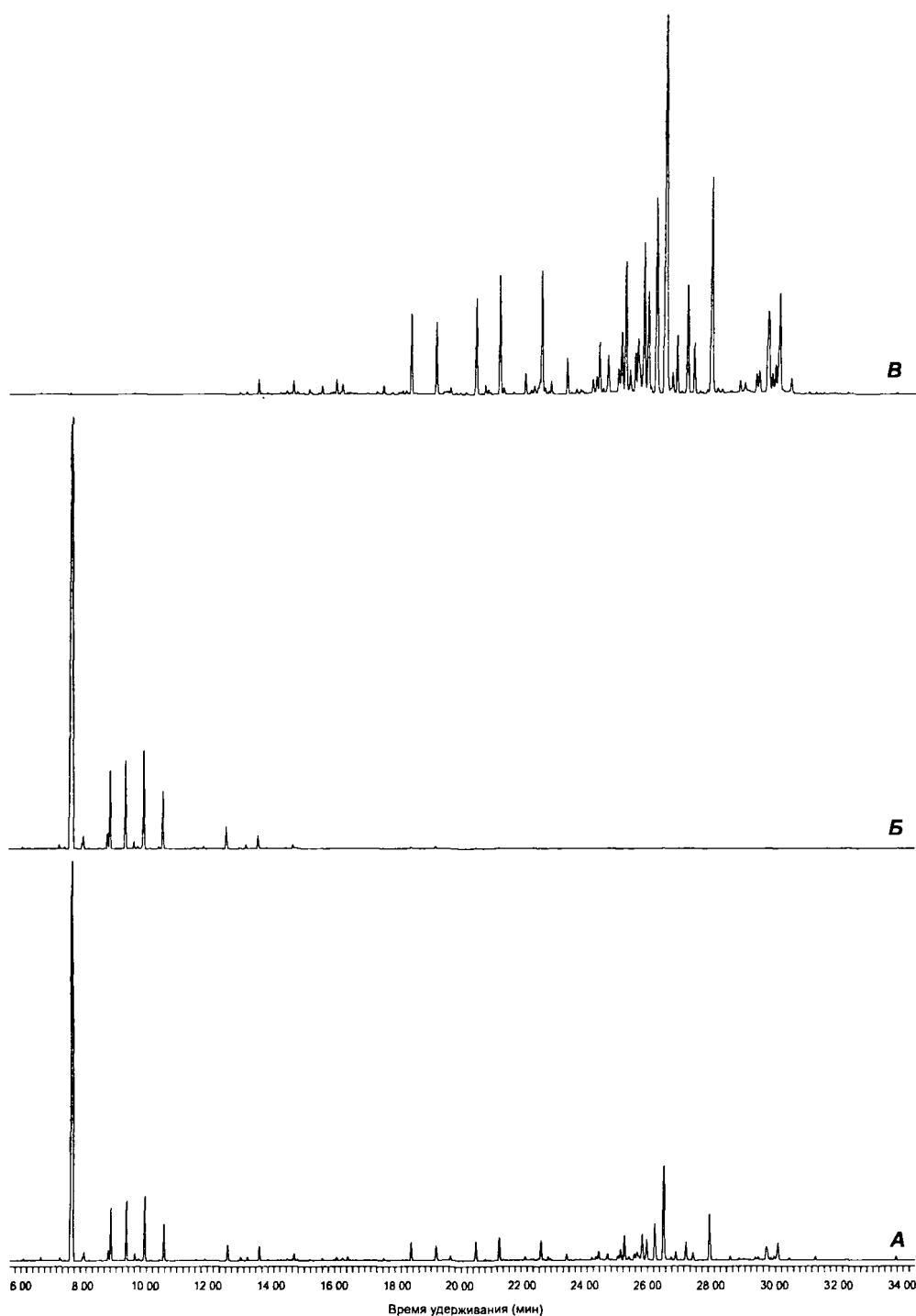


Рис. 4.16. Хроматограммы эфирного масла Можжевельника сибирского *Juniperus sibirica* Burgsd.: А — целое масло; Б — летучая фракция, полученная перегонкой целого масла в вакууме; В — кубовый остаток (см. пояснения в тексте в разделе 4.5.2 на с. 188)

На рисунке 4.18 показаны хроматограммы высококипящей фракции масла и трёх фракций, полученных хроматографированием масла на колонке. Таким образом, колоночная хроматография позволяет значительно упростить хромато-масс-спектрограмму и даёт возможность идентифицировать некоторые компоненты, пики которых перекрываются в исходной смеси.

Следует заметить, что обозначение получаемых при колоночной хроматографии фракций как «углеводороды», «малополярные кислородсодержащие соединения» и «высокоокисленные соединения» в некоторой степени условно из-за особенностей хроматографического поведения компонентов эфирных масел (да и растительных экстрактов вообще). Гексаном (или смесями легких углеводородов типа петролейного эфира) с силикагеля легко элюируются не все углеводороды, а только соединения насыщенного ряда, а также многие олефины и диены. Что касается ароматических углеводородов, полиненасыщенных и ацетиленовых соединений, то они оказываются более полярными и по величинам  $R_f$  сравнимы с наименее полярными окисленными производными (альдегидами, внутрициклическими эфирами) (зона «А» на рисунке 4.18), так что обнаруживаются не только во фракции «углеводородов», но попадают также и во фракцию более полярных соединений. Нет также четкой границы и между «малополярными кислородсодержащими соединениями» и «высокоокисленными соединениями» (зона «Б» на рисунке 4.18), поэтому одни и те же соединения могут попасть как в одну фракцию, так и в другую в зависимости от конкретных условий хроматографирования.

Относительно дополнительной обработки образцов следует сделать ещё одно замечание. Не всегда отгонка легкокипящих компонентов в

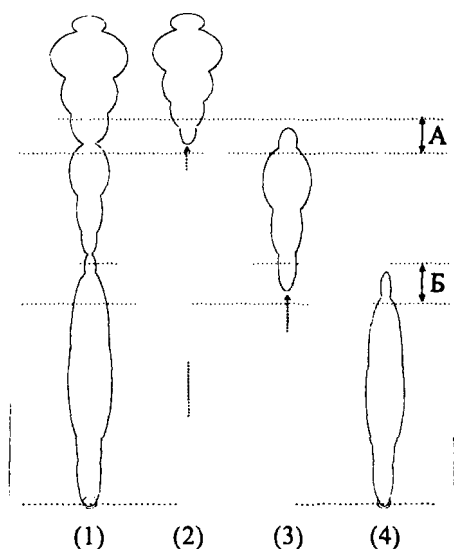


Рис. 4.17 Тонкослойная хроматограмма (пластины Silufol®  $SiO_2$ , элюент – гексан-эфир 3:1 по объёму) смеси высококипящих компонентов эфирного масла можжевельника сибирского *Juniperus sibirica* Burgsd. (1) и фракций, полученных при её разделении колоночной хроматографией ( $SiO_2$  0.063-0.100 мм, градиентное элюирование в системе гексан-эфир): фракция углеводородов (2), фракция малополярных кислородсодержащих соединений (3) и фракция полярных соединений (4).

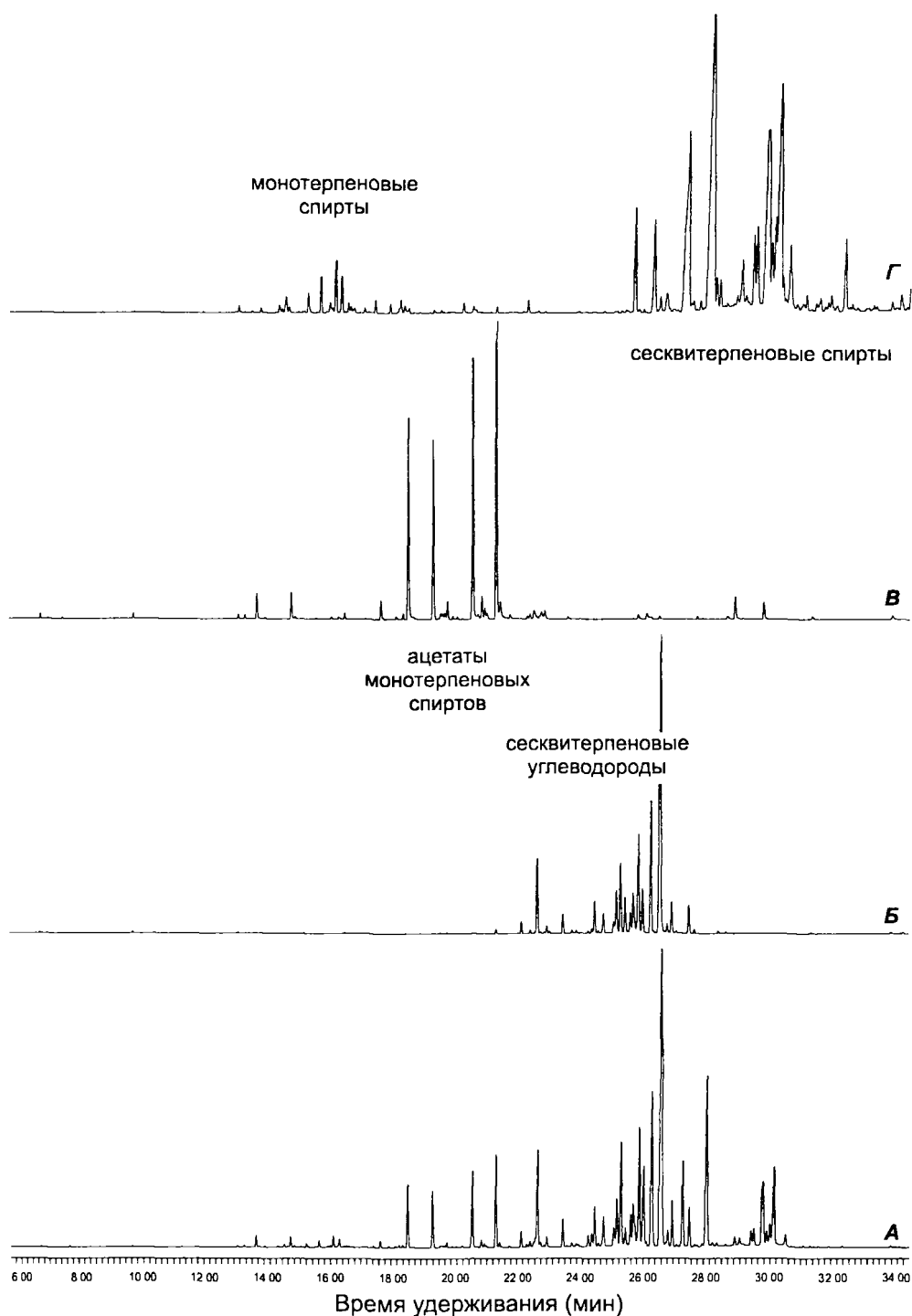


Рис. 4.18. Хроматограммы эфирного масла можжевельника сибирского *Juniperus sibirica* Burgsd. А — смесь высококипящих компонентов; фракции, полученные колоночной хроматографией этой смеси: Б — фракция углеводородов, В — фракция малополярных кислородсодержащих соединений, Г — фракция полярных кислородсодержащих соединений. (см. пояснения в тексте в разделе 4.5.2 на предыдущей странице).

вакууме и хроматографическое разделение на фракции по полярности могут быть безобидными процедурами. Иногда такого рода обработка приводит к изменению составов анализируемых смесей. Во-первых, нагревание до  $+100^{\circ}\text{C}$  может вызывать изомеризацию термолабильных соединений. Во-вторых, контакт с сорбентом может спровоцировать изомеризацию нестойких веществ. Если говорить об эфирных маслах, то если они получают «горячим» способом (то есть гидродистилляцией или пародистилляцией), то в их составе содержатся только те соединения, которые достаточно стабильны при нагревании до  $+100^{\circ}\text{C}$ , ибо все возможные процессы термоизомеризации уже прошли в процессе получения масла. Относительно образцов, получаемых «холодным» способом (прессование, экстракция сверхкритическими флюидами, мацерация, анфлераж), то такие масла часто содержат компоненты, которые весьма чувствительны к нагреванию и могут изомеризоваться при контакте с сорбентами. То же самое справедливо и для экстрактов, получаемых из растений экстракцией органическими растворителями без нагревания.

### Отделение кислот

Низшие карбоновые кислоты легко перегоняются с водяным паром, а анализ образцов масел, содержащих кислоты, сопровождается известными трудностями. Во-первых, для силиконовых фаз, которые наиболее часто используются при анализе летучих растительных веществ, вредны кислоты. Во-вторых, на неполярных и слабополярных фазах карбоновые кислоты дают широкие пики в той или иной степени искаженной формы. Широкие пики кислот могут перекрываться сразу с несколькими пиками других компонентов и тем самым затруднять идентификацию как самих кислот, так и перекрывающимися с ними компонентов. На рисунке 4.19 показан пример образца, содержащего алифатические кислоты  $\text{C}_6$ – $\text{C}_9$ , пики которых в 6–7 раз шире пиков других компонентов. Обработка масла водным раствором бикарбоната натрия позволяет освободить масло от кислых компонентов и получить концентрат кислот для идентификации.<sup>18</sup>

**Пример отделения кислот.** Образец эфирного масла скорлупы кедровых орехов (20 мкл) растворяют в гексане (300 мкл) и полученный раствор встряхивают при комнатной температуре с водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (1M, 100 мкл). Осво-

<sup>18</sup> Отделение кислот — обычный приём, используемый в схемах группового разделения смесей сложного строения, например, при анализе живиц хвойных деревьев [476].

бождённый от кислот гексановый раствор отделяют и фильтруют через слой безводного  $\text{MgSO}_4$ . Водную фазу подкисляют водным раствором  $\text{HCl}$  (2М, 60 мкл), добавляют насыщенный водный раствор  $\text{NaCl}$  (200 мкл) и кислоты экстрагируют диэтиловым эфиром (100 мкл). Эфирный экстракт фильтруют через слой безводного  $\text{MgSO}_4$ . Состав масла *до* и *после* отделения кислот показан на рис. 4.19.

Как видно из рисунка 4.19, простая обработка образца масла раствором бикарбоната натрия позволяет отделить низшие кислоты, упростить хроматограмму и надёжно идентифицировать кислоты и нейтральные компоненты.

## 4.6 Артефакты

Поскольку многие низкомолекулярные природные вещества, выделяемые из растительного сырья, являются весьма нестабильными и чувствительны к действию разного рода факторов, при анализе эфирных масел и растительных экстрактов далеко не всегда очевидно, какие компоненты являются *нативными*, а какие представляют собой *артефакты* — то есть продукты вторичных превращений, протекающих в процессе извлечения.

### 4.6.1 Характеристика процессов, приводящих к артефактам

Артефакты могут появляться на всех стадиях извлечения растительных веществ из исследуемого материала, пробоподготовки и анализа. Появление артефактов связано с действием (а) повышенных температур, (б) солнечного света, (в) кислорода воздуха, (г) кислотных реагентов.

#### Термические процессы

**Термические процессы при извлечении.** Длительное нагревание растительного сырья до  $100^\circ\text{C}$  с целью отгонки эфирного масла является не вполне безобидной процедурой с точки зрения сохранности растительных веществ, и некоторые природные вещества разрушаются при такой обработке. Основные пути образования артефактов на этом этапе связаны с гидролизом нестабильных сложных эфиров (чаще всего

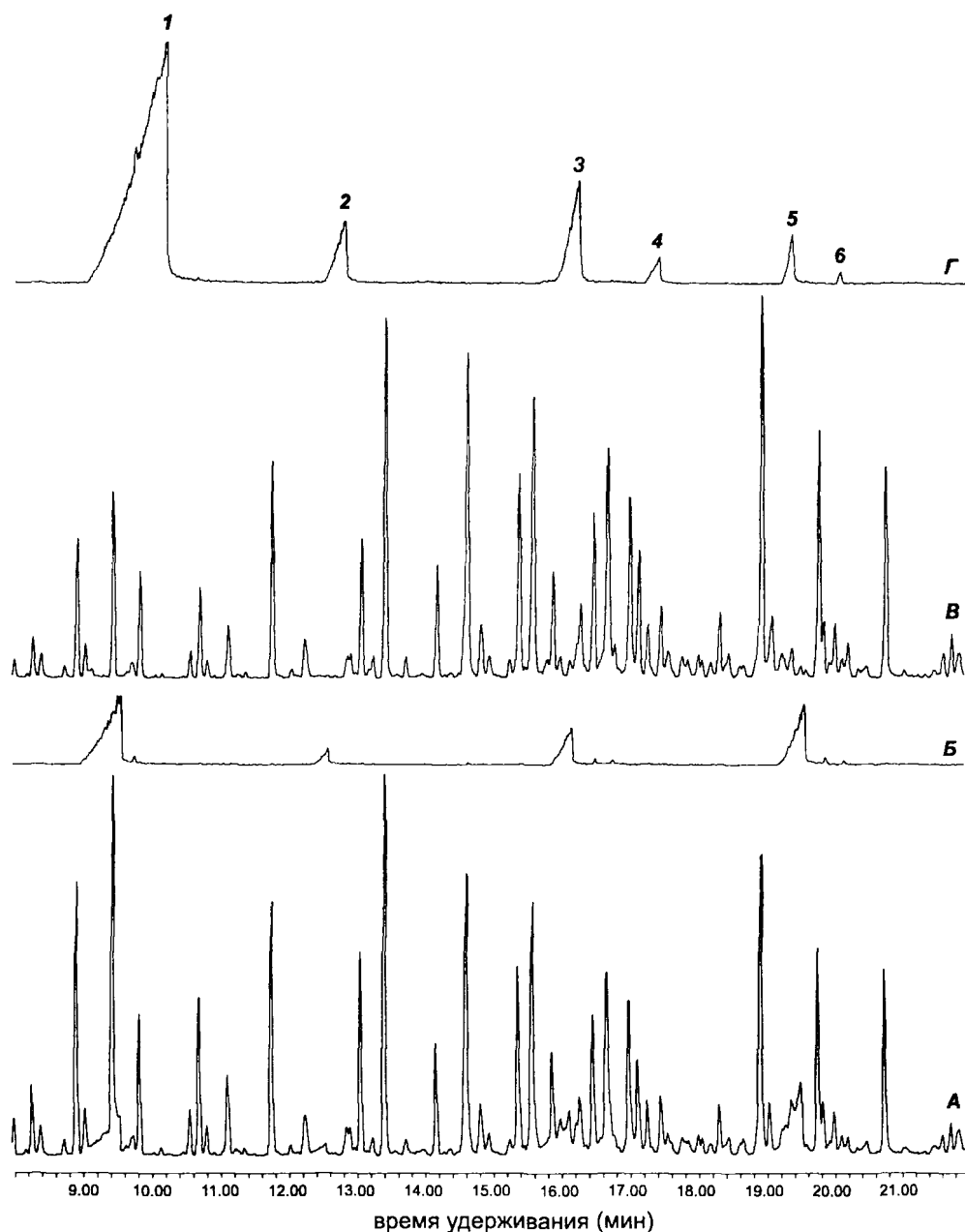


Рис. 4.19. Анализ состава эфирного масла скорлупы орехов сибирского кедра *Pinus sibirica* R. Mayr. **А** — фрагмент хромото-масс-спектрограммы цельного масла и **Б** — интенсивность тока в этой хромотограмме по иону  $m/z = 60$ , характерного для масс-спектров низших алифатических кислот жирного ряда; **В** — фрагмент хромото-масс-спектрограммы образца масла после отделения карбоновых кислот; **Г** — фрагмент хромото-масс-спектрограммы выделенной фракции кислот: **1** — капроновая кислота, **2** — энантовая кислота, **3** — каприловая кислота, **4** — *транс*-2-октенная кислота, **5** — пеларгоновая кислота, **6** —  $\alpha$ -камфоленовая кислота (см. пояснения в тексте на стр. 193).



— ацетатов третичных аллильных спиртов), процессами декарбоксилирования, термической изомеризации. Отчасти эти процессы можно затормозить, если вместо *гидродистилляции* использовать *пародистилляцию* сырья. Если получение масла проводят без специальной защиты от кислорода воздуха, то возможно окисление ненасыщенных соединений (прежде всего — сопряжённых диенов) и альдегидов. Если в процессе гидро- или пародистилляции используются металлические аппараты, то окисление может сильно ускориться за счет катализа окислами металлов.

Нагревание может вызвать разнообразные реакции, связанные с перестройками углеродного скелета:

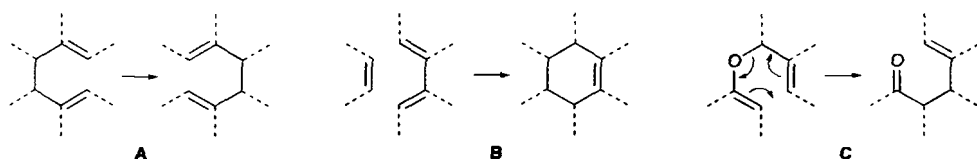


Рис. 4.20. Маршруты образования артефактов при нагревании в результате перегруппировки Коупа (А), циклоприсоединения по Дильсу-Альдеру (В) и перегруппировки Кляйзена (С).

При наличии подозрений на наличие артефактов, появляющихся в результате термических процессов при гидро- или пародистилляции, следует, как рекомендуется в работе [477], сравнивать состав эфирного масла, полученного гидро- и пародистилляцией, с составом экстракта, полученного на холоду обработкой растительного сырья диэтиловым эфиром или пентаном.

**Термические процессы в ходе анализа.** Газохроматографический анализ всегда проводится при повышенной температуре и предусматривает нагревание исследуемой смеси в (1) испарителе, (2) в хроматографической колонке и (3) на выходе из хроматографической колонки в детектор. Нагревание в испарителе происходит до высоких температур (200-300 °С) однако такое нагревание кратковременно и длится порядка секунды, поэтому большинство летучих растительных веществ остаётся при этом неизменными. При подозрениях на протекание термоизомеризации на стадии ввода пробы следует сравнить результаты анализа, полученные при разных температуре испарителя. При рутинном газо-хроматографическом анализе в процессе прохождения через хроматографическую колонку компоненты смеси постепенно нагреваются от 40-60 °С до 240-280 °С со скоростью 2-4 °С в минуту. Длительность анализа составляет обычно около 1 часа, поэтому в процессе разделения компоненты смеси подвергаются нагреву более продолжительное

время, чем в испарителе. В случае термической изомеризации, происходящей за счёт нагрева в самой колонке, нестабильные компоненты дают на хроматограмме, как правило, широкие, диффузные пики, масс-спектры которых соответствуют спектру не исходного компонента, а спектрам продуктов разложения. При анализе методом хромато-масс-спектрометрии компоненты анализируемой смеси подвергаются кратковременному нагреву ещё на одном этапе, а именно после выхода из хроматографической колонки перед вводом в масс-селективный детектор. Температура интерфейса ГЖХ-МС обычно ниже температуры испарителя, а время пребывания компонентов в этой части прибора составляет доли секунды.

### Действие света

Природные вещества, появившиеся в тканях растения в результате биосинтеза, подвержены действию света, который может вызывать различные фотохимические процессы, в том числе и сенсibilизированные, присутствующими в растениях растительными красителями и пигментами. Таким образом, присутствующие в растениях *нативные* вещества могут быть как продуктами ферментативных реакций, так и продуктами вторичных, неферментативных превращений.

При обработке растительного сырья практически невозможно полностью избежать воздействия света, поскольку заготовка сырья (сбор и первичная обработка) и все манипуляции в лаборатории проводятся на свету. Поэтому в растительных экстрактах всегда в тех или иных количествах могут присутствовать продукты фотохимических реакций.

**Фотоизомеризация.** Под действием света возможна фотоизомеризация, приводящая к образованию конфигурационных изомеров по двойным связям. Легче всего такой изомеризации подвергаются сопряженные двойные связи в диенах и непредельных карбонильных соединениях.

**Фотоциклизация.** Ультрафиолетовый свет инициирует [2+2]циклоприсоединение различных ненасыщенных соединений с образованием производных циклобутанового ряда.

### Окисление

При обработке растительного сырья и манипуляциях с экстрактами на практике невозможно избежать воздействия кислорода воздуха. Порой эфирные масла и другие растительные экстракты содержат весьма чувствительные к окислению субстанции, которые очень быстро реагируют с кислородом воздуха, давая продукты окисления. Быстрее всего окисляются полиненасыщенные соединения (прежде всего - содержащие со-

пряженные системы двойных связей), фенолы, альдегиды. Как правило, окислительные превращения нативных компонентов резко ускоряются на свету, что обусловлено процессами фотоокисления:

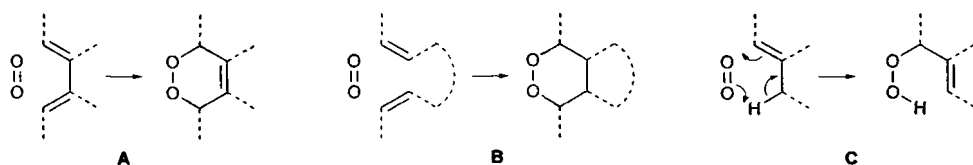


Рис. 4.21. Окисление с участием синглетного кислорода: образованием эндопероксидов за счет реакции [4+2]циклоприсоединения с участием сопряженных диенов и синглетного кислорода (А) и (В), образованием аллильных пероксидов из олефинов (С).

### Действие кислот

В тканях растений всегда в том или ином количестве содержатся низшие органические кислоты, однако в живом организме они, как правило, не соприкасаются с лабильными полиненасыщенными соединениями, которые наряду с другими липофильными вторичными метаболитами накапливаются в специализированных тканях или органах (см. раздел 1.5 на стр. 33). Однако при экстракции (водяным паром или органическими растворителями) органические кислоты входят в соприкосновение с полиненасыщенными соединениями и могут вызывать разнообразные кислотно-катализируемые циклизации, изомеризации, перегруппировки. Существенную роль подобного рода процессы приобретают при длительной гидродистилляции растительного сырья. Кислотно-катализируемые превращения часто протекают также при анализе растительных экстрактов в процессе фракционирования методом колоночной хроматографии с использованием сорбентов, проявляющих кислотные свойства (силикагель, природные и синтетические алюмосиликаты).

## 4.6.2 Примеры образования артефактов

### О цвете масла: хамазулен и родственные соединения

Экстракты растительного сырья, полученные с использованием различных растворителей, как правило, окрашены за счёт присутствия природных красящих веществ, извлекаемых при экстракции (хлорофиллы,

каротиноиды, антрахиноны, антоцианы и др.). Многие эфирные масла, получаемые паро- или гидродистилляцией, также имеют окраску, однако окраска эта имеет иную природу. Перечисленные выше группы окрашенных природных веществ являются нелетучими и не перегоняются с водяным паром. Подавляющее число летучих растительных компонентов являются бесцветными веществами, в редких случаях имеют бледно-жёлтую окраску.

Окраска эфирных масел практически всегда связана с артефактами. Все окрашенные эфирные масла можно разделить на две группы: (1) масла с окраской от жёлтой до красно-коричневой и (2) масла с оттенками синего и зеленого цветов.

Окраска масел первой группы, как правило, тем глубже и интенсивней, чем больше лабильных, полиненасыщенных соединений (диенов, полиацетиленов, фенолов) содержится в масле. Окраска таких масел обусловлена тяжелокипящими артефактами, которые образуются в момент конденсации паров масла при паро-/гидродистилляции и при контакте паров и горячего конденсата с воздухом и с металлическими элементами конструкции установок для получения масел. При повторной перегонке таких масел в вакууме достигается их осветление, и все окрашенные примеси накапливаются в кубовом остатке. При фракционировании окрашенных масел методом колоночной хроматографии цветные примеси прочно сорбируются на колонке и их не удаётся элюировать наряду с обычными летучими компонентами.

Появление сине-зелёных оттенков эфирных масел связано с присутствием азуленовых соединений. Азуленовые соединения крайне редко встречаются в живых организмах, но часто появляются как артефакты в результате деструкции природных соединений.

Хрестоматийным примером такого рода артефакта является хамазулен – маслянистая жидкость темно-синего цвета. Хамазулен обнаруживается в составе некоторых эфирных масел (масла ряда видов полыней, тысячелистников, ромашки), но *не содержится* в самих растениях, а образуется в ходе термической обработки сырья. Найдено множество соединений, главным образом – сесквитерпеновых лактонов гвайянового ряда, которые при нагревании с водой превращаются в хамазулен. Так, из полыни горькой *Artemisia absinthium* L. выделен прохамазуленоген, названный артабсином (1) (Рис. 4.22), а в ромашке *Matricaria chamomilla* L. обнаружен прохамазулен – матрицин (3) [478, стр. 206-209]. Оба вещества при перегонке с паром превращаются в хамазулен.

Не только хамазулен придаёт синий цвет эфирным маслам и экстрактам. Известны другие азуленоподобные вещества синего цвета, которые встречаются, правда, много реже. И нагревание с водой – не единственный процесс, в котором образуются азуленовые красители.

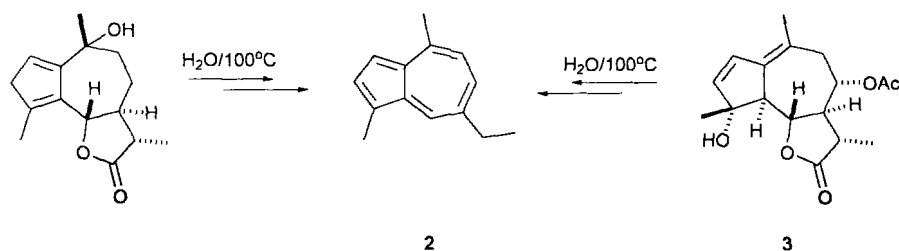


Рис. 4.22. Хамазулен (2) — не природное соединение, а артефакт, образующийся в результате термической деструкции лактонов гваяйнового ряда [478, стр. 206-209] (показаны уточнённые структуры 1 и 3, взятые из более поздних работ [479] и [480] соответственно)

Азуленовые артефакты могут появиться при контакте с сорбентами в процессе хроматографического разделения экстрактов (см. рис. 4.31 на стр. 207) и при окислении. Примером может быть лактаразулен и лактаровиолин из гриба рыжика (*Lactarius delisious*), образующиеся в результате окисления при контакте с кислородом воздуха нативных окрашенных в яркий оранжевый цвет дигидропроизводных (см. рис. 4.23 на противоположной странице). Вообще из грибов выделено огромное количество различных красящих веществ, многие из которых появляются при контакте с воздухом (см. обзор [481]). Известны также сильно окрашенные бис-азуленовые соединения, как например, 2,12'-дихамазуленил из эфирного масла *Ajania fruticulosa* [482] (рис. 4.24 на следующей странице). Последнее вещество выделено из эфирного масла, хотя имеет большой молекулярный вес и не должно перегоняться с паром. По всей вероятности, этот продукт образуется при окислительной димеризации хамазулена. Окислительная димеризация азуленовых соединений — хорошо известный процесс, приводящий к образованию бис-азуленов [483] (см. рис. 4.24). Некоторые бис-азуленовые производные — красящие вещества морских организмов — являются истинно природными (нативными) компонентами [484].

### Деструкция линалилацетата

Менее заметные внешне, но не менее важные изменения происходят при гидродистилляции материалов, содержащих лабильные летучие компоненты, одним из которых является линалилацетат — важнейшее душистое вещество, содержащееся во многих эфирных маслах. Линалилацетат при гидродистилляции медленно разрушается, и процессы деструкции связаны, главным образом, с гидролизом, дегидратацией, карбо- и гетероциклизацией (Рис. 4.25). Как показано специальным исследованием на примере *Mentha citrata* L. и *Salvia sclarea* L., при 3-х часовой

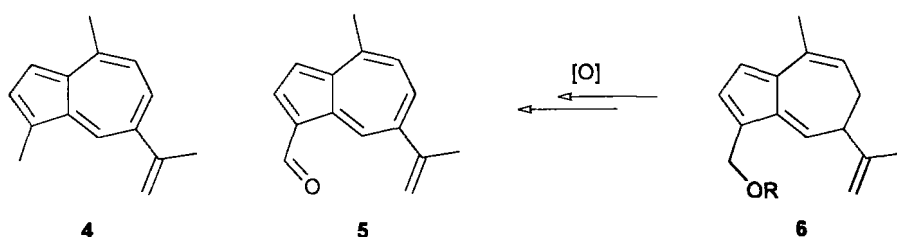


Рис. 4.23. Азуленовые соединения из рыжиков (гриб *Lactarius deliciosus*) — синий лактаразулен (**4**) и красно-фиолетовый лактаровиолин (**5**) — появляются при окислении на воздухе ярко-оранжевых дигидроазуленовых соединений типа **6**

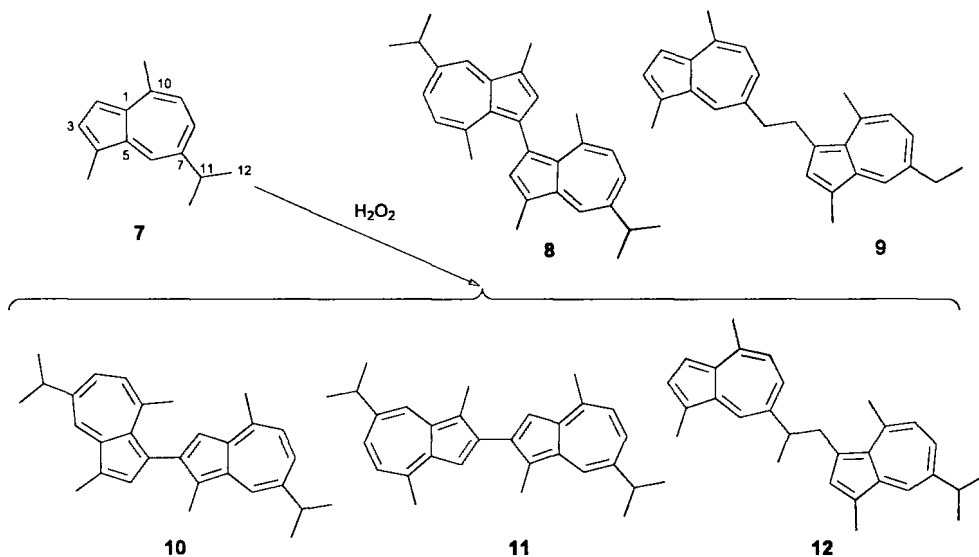


Рис. 4.24. бис-Азуленовые соединения: 2,2'-дигвайазуленил (**8**) из коралла *Calicogorgia granulosa* [483]; 2,12'-дихамазуленил (**9**) из эфирного масла *Ajanía fruticulosa* [482]; 2,3'- (**10**), 3,3'- (**11**) и 2,12'- (**12**) дигвайазуленилы — продукты окисления гваязулена (**7**) перекисью водорода [483]

гидродистилляции высушенного сырья до половины всего линалилацетата, являющегося основным компонентом масла, превращается в другие продукты [145]

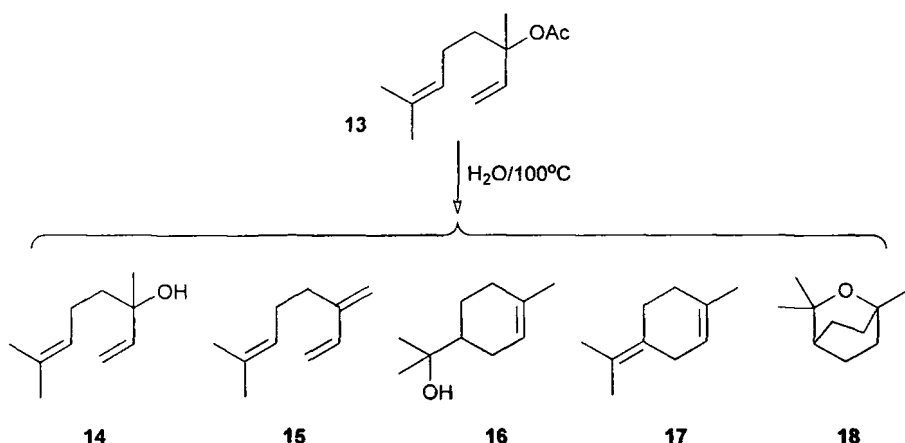


Рис. 4.25. Артефакты, образующиеся при гидродистилляции сырья, содержащего линалилацетат (13): линалоол (14),  $\beta$ -мирцен (15), терпинен-4-ол (16), терпинолен (17) и 1,8-цинеол (18).

### Гидролиз сложных эфиров

В процессе гидродистилляции практически все сложные эфиры в той или иной степени подвергаются расщеплению. Поэтому в эфирных маслах, содержащих сложные эфиры, всегда обнаруживаются хотя бы следовые количества соответствующих спиртов.

Летучие артефакты могут образовываться также из нелетучих сложных эфиров. Так, если гидродистилляции подвергаются листья, стебли, кора растений, то компоненты воскового налета эпидермиса частично гидролизуются, в результате чего среди летучих компонентов обнаруживаются жирные спирты и жирные кислоты, причем содержание этих продуктов тем выше, чем более продолжительной была гидродистилляция.<sup>19</sup>

При гидродистилляции плодов, содержащих растительные масла, в эфирных маслах могут появляться жирные кислоты (как продукты гидролиза жиров) и альдегиды жирного ряда (как продукты окислительной деструкции жирных кислот). Однако жирные углеводороды, альдегиды и спирты могут быть и нативными. Так, основными компонентами поверхностных восков яблок являются алканы с нечетным

<sup>19</sup> Некоторые компоненты растительного воска извлекаются в неизменном виде: см. раздел 4.4.2 на стр. 177.

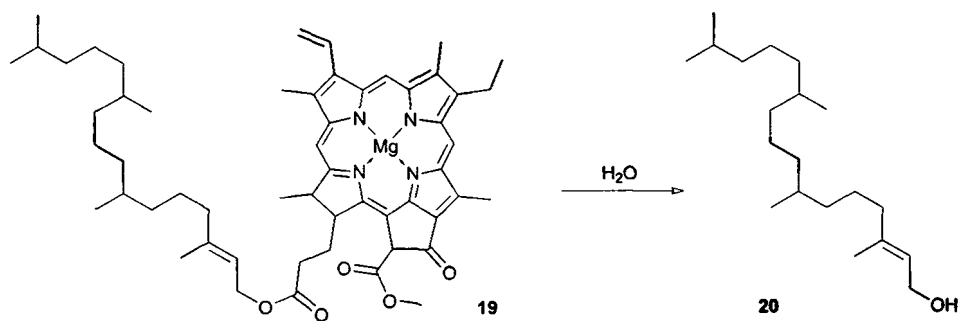


Рис. 4.26. Образование фитола (20) в результате гидролитического разрушения хлорофилла А (19).

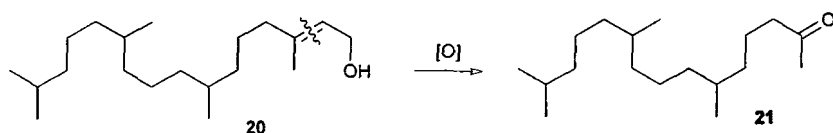


Рис. 4.27. Окислительная деструкция фитола (20) с образованием гексагидрофарнезилацетона (21).

числом атомов углерода в молекуле (главные компоненты — алканы  $C_{27}$  и  $C_{29}$ ), немного алкенов,  $C_{20}$ – $C_{30}$  альдегиды, эфиры жирных кислот и насыщенных длинноцепных первичных спиртов, первичные и вторичные спирты, стеринны и свободные карбоновые кислоты [485].

### Продукты деструкции хлорофилла

В образцах эфирных масел иногда встречается фитол — дитерпеновый ациклический спирт. При большом содержании фитола в составе эфирного масла, как, например, в масле *Gynandropsis gynandra* [57], есть все основания полагать, что фитол является нативным. Однако довольно часто в исследуемых образцах, полученных путем длительной гидродистилляции зеленых частей растений, фитол обнаруживается в небольших количествах, в том числе, — и вместе с гексагидрофарнезилацетоном. Поскольку фитол входит в состав молекулы хлорофилла, то при длительном кипячении может протекать гидролитическая деструкция хлорофилла и высвобождение фитола (рис. 4.26). Что касается гексагидрофарнезилацетона, то его образование связано, по всей вероятности, с окислительной деструкцией фитола в результате длительного кипячения при доступе воздуха (рис. 4.27). В некоторых образцах обнаруживаются также изофитол и фитадиен (рис. 4.28). Происхождение этих веществ также может быть связано с вторичными превращениями фитола — изомеризацией и дегидратацией.



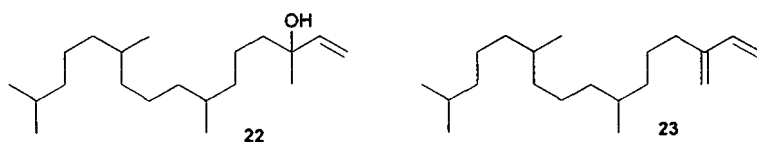


Рис. 4.28. Изофитол (22) и фитадиен (23) — возможные продукты изомеризации и дегидратации фитола.

### Природные пероксиды и продукты их деструкции

В природе довольно широкое распространение имеют органические перекиси — производные ненасыщенных соединений жирного ряда и терпеноидов [486, 487]. Большинство этих соединений являются термически нестабильными и могут быть выделены только «холодной» экстракцией с использованием органических растворителей. Термолабильность органических пероксидов ограничивает применение ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии в анализе этой группы соединений. Если все же возникает необходимость анализа с использованием газовой хроматографии, то обработкой трифенилфосфином при комнатной температуре гидропероксиды можно перевести в соответствующие спирты, которые далее подвергнуть анализу и по составу получающихся спиртов судить о составе исходной смеси гидропероксидов, как это описано, к примеру, при исследовании гидропероксидов *para*-ментанового ряда [488].

Едва ли не единственным природным пероксидом, выдерживающим нагревание и обнаруженном в некоторых эфирных маслах, является аскаридол. Этот эндопероксид может быть и нативным продуктом, и артефактом. Хотя в анализе аскаридола методом ГЖХ и ГЖХ-МС есть определённые трудности, тем не менее, анализ возможен [489].

Как показано в работе [490], биосинтез аскаридола (25) осуществляется путем ферментативного окисления  $\gamma$ -терпинена (24) с образованием рацемического продукта. Также рацемический аскаридол получается при окислении  $\gamma$ -терпинена (24) синглетным кислородом [491] (см. рис. 4.29 на противоположной странице). Аскаридол (25), в свою очередь, может подвергаться дальнейшим превращениям, давая изоаскаридол (псевдоаскаридол) (26) в результате фотолиза или термического разложения уже при 150 °C [492, 493]. Из аскаридола (25) образуются также и другие артефакты:  $\gamma$ -терпинен (24), *para*-цимол (27) и ациклический триен (28).

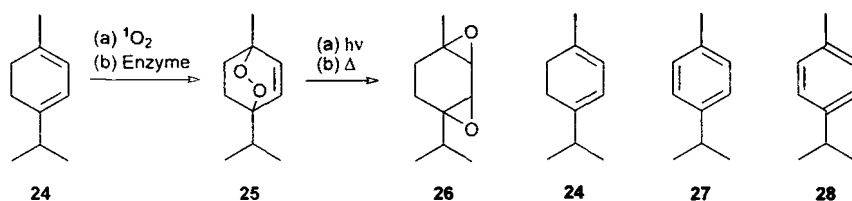


Рис. 4.29. Образование и деструкция аскаридола(25)

### Превращения монотерпеноидов *пара*- и *мета*-ментанового рядов

Моноциклические монотерпеновые соединения *пара*-ментанового ряда (углеводороды и спирты) являются, как правило, наиболее устойчивыми среди родственных изомерных соединений и образуются как артефакты в качестве конечных продуктов разнообразных превращений. Подобного рода примеры были показаны выше (рис. 4.29 и рис. 4.25). Некоторые лабильные циклопропановые производные, как, например, *цис*-сабинен-гидрат при гидродистилляции частично превращается в терпинен-4-ол [494]. Сопряжённые диеновые углеводороды  $\alpha$ -фелландрен и  $\gamma$ -терпинен при окислении на свету дают *пара*-цимол.

### Рацемизация хризантенона и филифолона

В маслах, содержащих энантиомерные хризантеноны, могут содержаться продукты, образующиеся при нагревании хризантенонов в присутствии воды (см. 4.30 на следующей странице) [477]. При гидро-/пародистилляции рацемизация (-)-хризантенона (29) и (+)-хризантенона (31) обусловлена промежуточным образованием кетена (30). Образование (+)-филифолона (32) и (-)-филифолона (35) возможно как из кетена (30), так и напрямую из энантиомерных хризантенонов (29) и (31) соответственно. Кетен (30) является также предшественником метилового эфира изогераневой кислоты (33) и самой изогераневой кислоты (34). Однако приведённая на рисунке 4.30 схема не исчерпывает всех вариантов образования изомерных филифолонов, поскольку, согласно этой схеме, образующийся филифолон должен быть рацемическим. Однако иногда в составе эфирных масел обнаруживается *не рацемический* филифолон, поэтому должны существовать ещё какие-то каналы его образования.

### Галогенсодержащие соединения

Как правило, особенно неустойчивыми оказываются галогенсодержащие терпеновые метаболиты, выделяемые из морских организмов. Так,

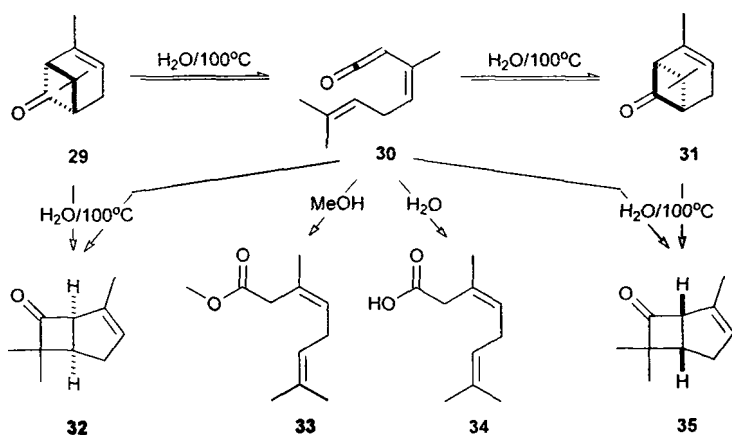


Рис. 4.30. Превращения энантиомерных хризантенонов в ходе перегонки с паром

третичный аллильный бромоспирт калензанол (**36**) из красной морской водоросли *Laurencia microcladia* [495] при контакте с силикагелем и в растворах органических растворителей, содержащих следы кислот, быстро подвергается дегидробромированию и дегидратации, которые сопровождаются скелетными перегруппировками с образованием продуктов **37–41** (см. рис. 4.31 на противоположной странице). Среди продуктов изомеризации калензанола есть и окрашенная в синий цвет соль иона (**41**), которая может быть легко превращена в гвайазулен (**7**).

### Взаимопревращения гермакранов и элеманов

Известно взаимодействие углеводов группы гермакрана и элемана в результате перегруппировки Коупа (рис. 4.32 на с. 208). Такие перегруппировки легко протекают при нагревании. Термическая изомеризация гермакрановых соединений в производные элемана является обратимым процессом, и положение равновесия в каждом конкретном случае обусловлено характером замещения, наличием или отсутствием сопряжения, напряжённостью циклов и другими факторами [496, 497, 498, 499]. Поэтому в случаях обнаружения гермакрановых и элемановых производных требуются, как правило, дополнительные исследования, чтобы решить вопрос, какие производные являются нативными, а какие — артефактами.

Как правило, артефактами являются хиральные соединения в виде рацематов, образующихся в результате неферментативных вторичных процессов. К таким соединениям относится, например,  $\delta$ -элемен [310]. Таким образом, энантиоселективный анализ выделяемых веществ часто даёт возможность решить, является ли исследуемый компонент натив-

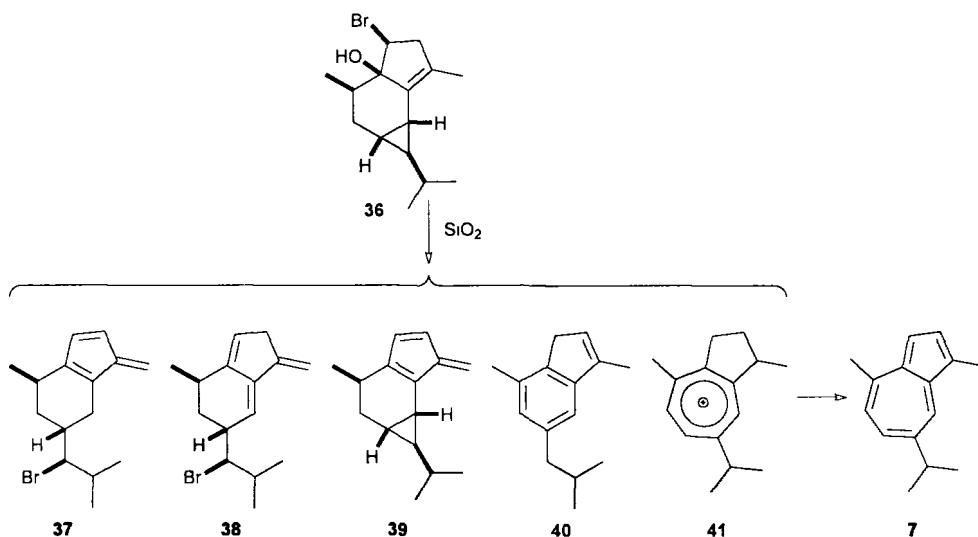


Рис. 4.31. Артефакты, образующиеся при деструкции калензанолола (36)

ным, или же он образовался в результате вторичных процессов.

Процессы, аналогичные упоминавшимся выше перегруппировкам углеводов, имеют место и в случае соответствующих кислородсодержащих производных (Рис. 4.33). Так, в работе [500] на примере гермаканового альдегида (50,  $\text{R} = \text{CHO}$ ) показано, что в условиях хромато-масс-спектрометрического анализа невозможно зафиксировать пик, соответствующий этому альдегиду: в стандартных условиях анализа (при температуре испарителя  $250^\circ\text{C}$ ) обнаруживается только пик элеманового производного (51,  $\text{R} = \text{CHO}$ ). При понижении температуры испарителя до  $150^\circ\text{C}$  наряду с пиком элеманового производного (51,  $\text{R} = \text{CHO}$ ) виден диффузный пик шириной около 2 мин, соответствующий альдегиду (50,  $\text{R} = \text{CHO}$ ) и продуктам его изомеризации. Присутствие в образце кислот приводит к тому, что в хромато-масс-спектрограмме видны только пики изомерных альдегидов селинанового ряда (52,  $\text{R} = \text{CHO}$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеры).

Таким образом, в случае кислородсодержащих производных изомеризация происходит как в испарителе газо-хроматографической системы, так и в самой колонке в процессе хроматографического разделения. Отличие от соответствующих углеводов заключается в том, что для элюирования сесквитерпеновых углеводов требуются более низкие температуры, а потому в процессе хроматографирования термической изомеризации может не происходить, в то время как для элюирования соответствующих окисленных производных требуются значительно более высокие температуры, при которых частично или полностью происходит термическая изомеризация.

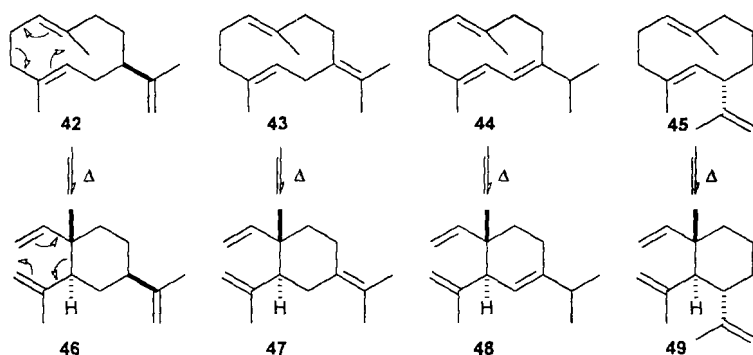


Рис. 4.32. Изомерные гермакрановые соединения (+)-гермакрен А (42), гермакрен В (43), гермакрен С (44) и изогермакрен (45) при нагревании превращаются в соответствующие производные элеманового ряда: (-)- $\beta$ -элемен (46), ( $\pm$ )- $\gamma$ -элемен (47), ( $\pm$ )- $\delta$ -элемен (48) и изо- $\beta$ -элемен (49),

### Превращения бициклогермакрена

При исследовании летучих компонентов печёночников было замечено, что хромато-масс-спектрометрический анализ даже очень чистых образцов (-)-*ent*-бициклогермакрена (53) неизменно обнаруживает два пика, один из которых принадлежит бициклогермакрону, а другой бициклоэлемену (54), образуемому в результате перегруппировки Коупа (см. рис. 4.34 на противоположной странице). С другой стороны, выдерживание (-)-*ent*-бициклогермакрена (53) без растворителя в течение 4 дней при комнатной температуре даёт (-)-*ent*-спатуленол (55) — продукт фотосенсибилизированного окисления и ряда последующих превращений эндопероксида [501]. Таким образом, и бициклоэлемен (54), и спатуленол (55) являются артефактами.

### Циклизации гермакрена D

Особое место в ряду лабильных природных сесквитерпеновых соединений занимает гермакрен D (56). С одной стороны, это вещество, как полагают, является ключевым биогенетическим предшественником многих сесквитерпеновых соединений. С другой стороны, гермакрен D под действием различных факторов — в условиях облучения ультрафиолетовым светом, в присутствии кислотных реагентов, при нагревании — превращается в десятки би- и трициклических соединений различного типа (см. рис. 4.35 на с. 210), подавляющее большинство из которых найдены в различных природных источниках [420].

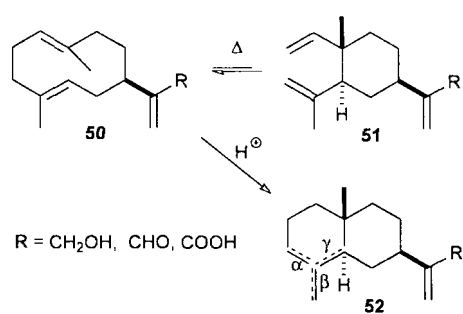


Рис. 4.33. Превращения кислородсодержащих гермакрановых соединений (50) в условиях термической и кислотной изомеризации (по данным работы [500])

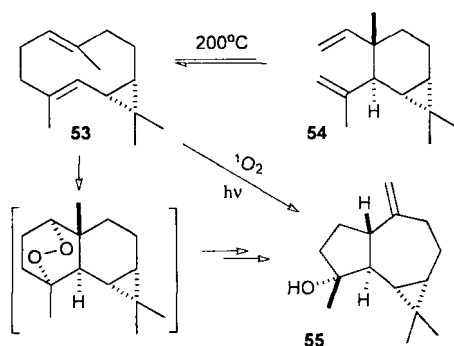


Рис. 4.34. Превращения (-)-ent-бициклогермакрена (53) при нагревании и при окислении на свету (по данным работы [501])

### Превращения производных кариофиллена

Кариофиллен (63) является одним из наиболее широко распространённых в растительном мире сесквитерпенов и обнаруживается повсеместно в составе эфирных масел и различных растительных экстрактов. Из-за наличия в молекуле напряжённого девятичленного цикла с двойной углерод-углеродной связью *транс*-конфигурации, кариофиллен демонстрирует беспрецедентную чувствительность к действию кислотных реагентов и окислителей [502, 503]. На рисунке 4.36 на с. 211 показаны структурные типы соединений, образующихся в результате циклизаций и перегруппировок из кариофиллена (63) и его производных: кариолан (64), изокариолан (65), ди-*эн*-изокариолан (66), клован (67), псевдоклован В (68), неоклован (69), изоклован (70), панасинсан (71), а также не имеющие тривиальных названий структурные типы, образующиеся в результате перегруппировок (72–74), циклизаций (75–77) и сужения девятичленного цикла (78–79).

Кариофиллен (63) очень чувствителен к действию окислителей и при комнатной температуре на воздухе быстро окисляется с образованием так называемой *окиси кариофиллена*, которая также обнаруживается во многих эфирных маслах и считается широко распространённым в растительном мире сесквитерпеноидом. Окисление кариофиллена даёт две изомерные окиси —  $4\beta,5\alpha$ -эпоксид (80) и  $4\alpha,5\beta$ -эпоксид (81) в соотношении  $\approx 75:15$  (см. рис. 4.37 на с. 212). Основным продуктом окисления  $4\beta,5\alpha$ -эпоксид (80) является кристаллическим соединением и часто упоминается в литературе как окись кариофиллена или  $\alpha$ -окись кариофиллена. Второй изомер 81 никогда в чистом виде выделен не

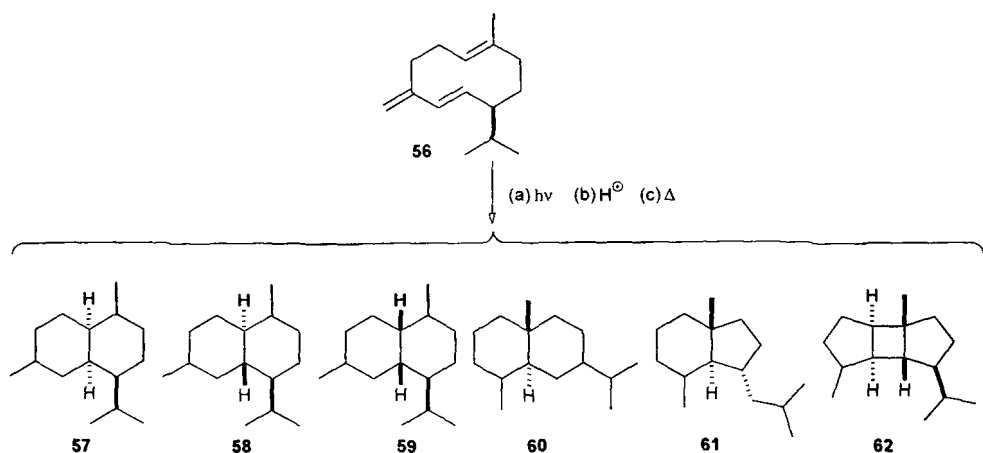


Рис. 4.35. Основные структурные типы сесквитерпеноидов, образующихся в различных условиях из гермакрена D (56): аморфаны (57), кадинаны (58), муроланы (59), селинаны (60), оппозитаны (61), бурбонаны (62)

был.

Анализ окиси кариофиллена (80) методом ГЖХ долгое время составлял серьёзную проблему, пока не было установлено, что окись разрушается при контакте с сорбентами в условиях повышенной температуры. Повсеместный переход на капиллярные колонки снял эту проблему. Стереизомерные эпоксиды (80) и (81) имеют очень схожие масс-спектры и не разделяются при газо-хроматографическом анализе на капиллярных колонках с неполярными и малополярными фазами. В настоящее время, в отличие от более ранних работ, окись кариофиллена крайне редко выделяется препаративно из каких-либо органических экстрактов, и в подавляющем большинстве публикующихся работ, которые упоминают обнаружение окиси кариофиллена, речь идёт об анализе экстракта методом хромато-масс-спектрометрии, при этом не уточняется, какой именно изомер окиси зафиксирован. Таким образом, вопрос об истинной распространенности окиси кариофиллена в природе (то есть как природного соединения, *нативного* продукта) остаётся не прояснённым. Вполне возможно, что во многих случаях окись кариофиллена является артефактом, образующимся за счёт аутоокисления кариофиллена.

Другой изомер кариофиллена — изокариофиллен (82), имеющий двойную связь *цис*-конфигурации в девятичленном цикле, при окислении на воздухе, хотя и медленнее чем кариофиллен, также образует две изомерные окиси —  $4\beta,5\beta$ -эпоксид (83) и  $4\alpha,5\alpha$ -эпоксид (84) в соотношении  $\approx 55:45$  (см. рис. 4.37 на с. 212), с анализом которых возникает меньше проблем, поскольку они могут быть разделены методом капил-

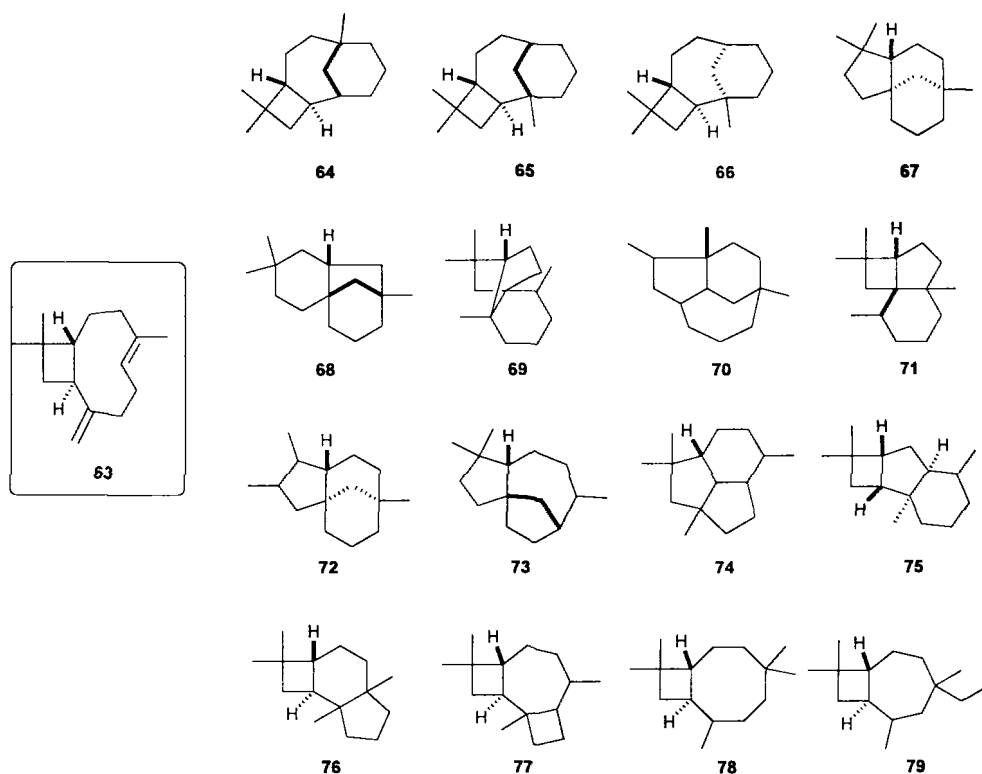


Рис. 4.36. Кариофиллен (63) и структурные типы продуктов перегруппировки кариофиллановых соединений

лярной ГЖХ.

### Окисление альдегидов

Альдегиды, как известно, весьма чувствительны к окислителям и легко превращаются в соответствующие карбоновые кислоты, а при действии кислорода воздуха быстро образуют *нор*-терпеноиды. Так, дитерпеновые альдегиды (85), в структуре молекул которых альдегидная группа присоединена к четвертичному атому углерода, при комнатной температуре в чистом виде [504] или в бензольном растворе [505] окисляются, давая смесь гидропероксидов 87a,b, спиртов 88a,b, ненасыщенных 89 и насыщенных 90 углеводородов. Из-за радикального характера окисления с промежуточным образованием радикальной частицы 86 *нор*-гидропероксиды 87a,b и *нор*-спирты 88a,b образуются в виде пар эпимеров (Рис. 4.38)



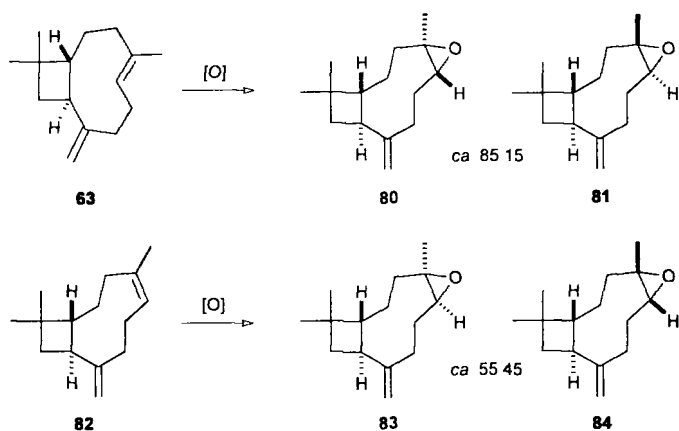


Рис. 4.37 Эпоксиды кариофиллена (63) и изокариофиллена (82)

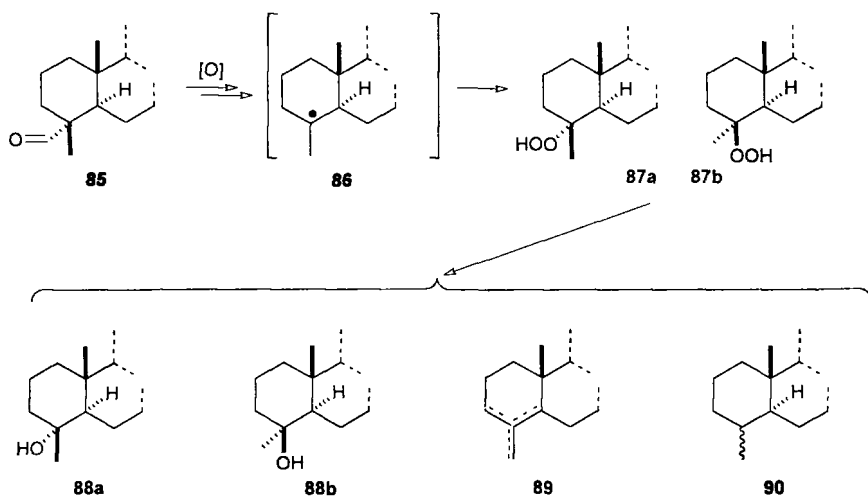


Рис. 4.38. Продукты окислительной деструкции дитерпеновых альдегидов

## Рацемизация

Как уже говорилось выше в Главе 3, анализ с использованием хиральной ГЖХ позволяет решать многие вопросы, связанные с определением подлинности эфирных масел, обнаруживать фальсификацию натуральных масел добавками синтетических душистых компонентов или более дешевых природных экстрактов, определять происхождение душистых продуктов. Однако следует помнить, что некоторые группы оптически активных веществ чрезвычайно легко рацемизируются, в том числе — и в процессе хранения. К таким веществам относятся, прежде всего, душистые вещества ряда 3-(2*H*)-фуранона (Рис. 4.39). В этих случаях артефактами являются, как правило, *неприродные* энантиомеры веществ,

образующиеся при обработке сырья и хранении продуктов [506].

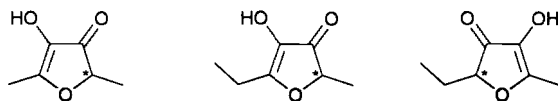


Рис. 4.39. Природные вещества ряда 3-(2*H*)-фуранона, подверженные лёгкой рацемизации в процессе выделения и хранения

Хотя условия газо-хроматографического анализа не вызывают в заметной степени рацемизацию этих душистых веществ, но очень часто они обнаруживаются в виде рацематов в продуктах, получаемых из земляники, ананасов, винограда (в том числе и в виноградных винах), хотя в самом сырье эти производные 3-(2*H*)-фуранона находятся в оптически активной форме.

Как уже упоминалось выше (см. стр. 200), линалилацетат является весьма лабильным соединением в отношении перегонки с паром. Однако деструкция линалилацетата сказывается не только на появлении других продуктов, но и на энантиомерной чистоте выделяемого из исследуемого масла линалоола [507, 288]. Так, при энантиомерной чистоте (*R*)-линалилацетата не менее 99% (определено в исходном материале независимым способом) пятиминутная пародистилляция даёт эфирное масло, содержащее (*R*)-линалоол с энантиомерной чистотой 97%, а тридцатиминутная пародистилляция — с энантиомерной чистотой 96%. В то же время, при гидродистилляции в течение всего лишь 5 мин (*R*)-линалоол в отгоняемом масле имеет энантиомерную чистоту 92%, а при увеличении времени гидродистилляции до 20 мин энантиомерная чистота (*R*)-линалоола в масле падает до 89%.

### Димеризация, олигомеризация, полимеризация

Эфирные масла, основными компонентами которых являются сопряженные диеновые углеводороды, почти всегда содержат некоторое количество субстанции, которая отделяется в виде хлопьев или липкой массы при разбавлении образца масла углеводородными органическими растворителями (гексан, петролейный эфир) или ацетоном. Как правило, таких осадков тем больше, чем дольше хранился образец масла в неблагоприятных условиях (при повышенной температуре, на свету, при доступе воздуха). В лабораторной практике такого рода вещества называют «полимерами», поскольку они являются нелетучими и прочно удерживаются сорбентами. По всей видимости, появление этих веществ связано с олигомеризацией диеновых углеводородов. В некоторых случаях простейшие продукты такого типа могут быть выделены.

Примером могут служить *пара*- (91) и *мета*- (92) камфорены, которые в определённых условиях могут получаться в результате циклодимеризации двух молекул  $\beta$ -мирцена (рис. 4.40). Поскольку  $\beta$ -мирцен может образовываться при термодеструкции линалилацетата (см. рис. 4.25 на стр. 202) или при дегидратации линалоола в присутствии кислот, то изомерные камфорены иногда обнаруживаются в тяжелокипящих фракциях, образующихся при перегонке масел, богатых производными линалоола.

Вместе с тем, в некоторых экстрактах, например в экстрактах из затвердевшего сока деревьев рода *Boswellia* [508], содержится значительное количество *пара*- (91) и *мета*- (92) камфоренов, так что эти вещества могут быть и нативными.

Если для димеризации  $\beta$ -мирцена по типу [4+2]-циклоприсоединения с образованием камфоренов требуется лишь нагревание, то для образования некоторых других производных необходимо действие света. Так, при хранении на свету образцов масел или экстрактов, содержащих  $\alpha$ -фелландрен, постепенно накапливаются изомерные продукты [2+2]-циклоприсоединения, основным из которых является димер  $\alpha$ -фелландрена, которому авторы работы [508] приписали структуру 93.

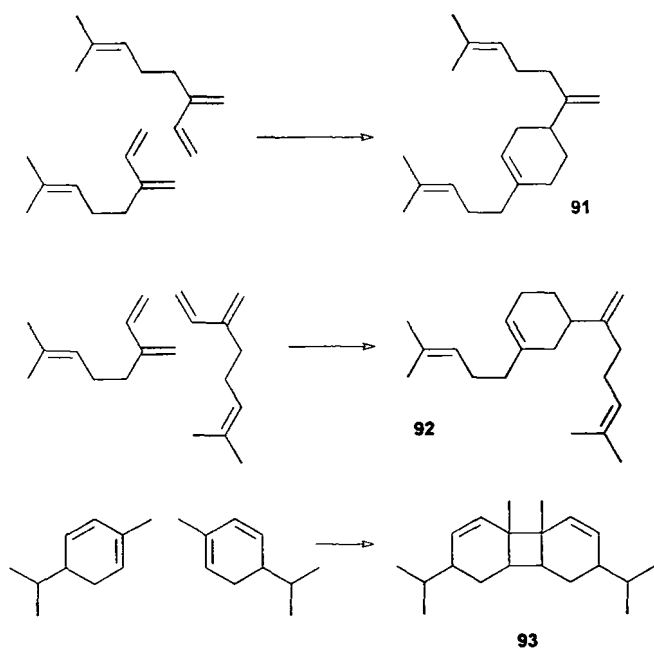


Рис. 4.40. Продукты димеризации  $\beta$ -мирцена (*пара*- (91) и *мета*- (92) камфорены) и  $\alpha$ -фелландрена (димер  $\alpha$ -фелландрена (93))

### 4.6.3 Погрешности в пробоподготовке

Помимо артефактов — не нативных продуктов, образующихся из природных компонентов в результате вторичных процессов, в составе исследуемых экстрактов очень часто обнаруживаются вещества, привнесённые в изучаемые материалы в ходе пробоподготовки. К таким веществам относятся, главным образом, два типа компонентов: (1) тяжёлокипящие фракции используемых органических растворителей и (2) низкомолекулярные компоненты полимерных материалов.

Постоянным источником загрязнений являются растворители. Органические растворители используются в ходе пробоподготовки повсеместно: в качестве экстрагентов, как разбавители в приготовлении растворов требуемой концентрации, для облегчения манипулирования с малым количеством извлекаемых веществ. *Любой* образец используемого в практической деятельности органического растворителя содержит то или иное количество примесей, имеющих температуру кипения выше, чем у чистого растворителя. При очень малом содержании таких примесей от них невозможно избавиться перегонкой. Растворители используют для работы с природными веществами, имеющими температуры кипения много выше, чем у применяемого растворителя, чтобы в нужный момент растворитель можно было легко отогнать. Однако при этом находящиеся в растворителе примеси имеют тенденцию накапливаться: если «чистый» растворитель отгоняется без остатка вместе с «тяжёлыми» микропримесями, то при упаривании раствора (экстракта) эти «тяжёлые» микропримеси остаются в смеси с извлечённым при экстракции веществом. Поэтому все используемые в пробоподготовке органические растворители необходимо должным образом очищать и при этом знать, какие именно микропримеси и в каком количестве остаются в растворителе после очистки. Особенно актуально это становится при необходимости извлечения малых количеств природных веществ с использованием больших объёмов растворителей, когда концентрации исследуемых компонентов сопоставимы с содержанием «естественных» микропримесей в растворителе.

Широкое распространение полимерных материалов при производстве лабораторного оборудования и инструментов породило проблему, связанную с обнаружением в исследуемых образцах неприродных компонентов, происходящих из промышленных полимеров. В состав пластмасс, применяемых при производстве одноразовой пластиковой посуды, пластиковых наконечников для микропипеток и самих микропипеток, крышек, а также разнообразных уплотнений и прокладок входит широкий спектр низкомолекулярных добавок, улучшающих свойства материалов (пластификаторы, светостабилизаторы, антиоксиданты, оптиче-

ские отбеливатели, антистатики и проч.). Многие из этих компонентов могут извлекаться из пластиковых элементов оборудования и инструментов при контакте с органическими растворителями и природными экстрактами. Особенно быстро и эффективно низкомолекулярные добавки из полимеров экстрагируются при действии эфирных масел. Поскольку такого рода добавки к полимерным материалам содержатся обычно в небольших количествах, то серьёзные проблемы возникают, как и в обсуждаемых выше случаях с использованием органических растворителей, главным образом, при работе с малыми количествами (малыми концентрациями) анализируемых веществ. Наиболее распространенными примесями такого рода являются диалкилфталаты, из которых обычно обнаруживаются диметилфталат, диэтилфталат, дибутилфталат и диоктилфталат. Фталаты являются одними из самых распространенных антропогенных загрязнителей и обнаруживаются во многих объектах окружающей среды [509].

#### 4.6.4 Нативные компоненты или артефакты?

Порой бывает не просто разобраться, какие вещества являются артефактами, а какие представляют собой нативные вещества. Рассмотрим в качестве примера процессы, которые происходят в тканях растения после его срезки и в результате последующей сушки с целью сохранения.

Начнём с того, что сушка — традиционный способ консервации, позволяющий за счёт удаления из тканей большей части воды сохранить значительную часть веществ, накопленных растением до момента срезки. Как правило, высушивание производят при температуре окружающего воздуха (иногда — при слабом подогреве) в защищённом от прямых солнечных лучей месте, получая так называемое воздушно-сухое сырьё. Продолжительность сушки и её условия могут существенным образом сказываться на составе веществ, извлекаемых из воздушно-сухого сырья.

После срезки растение или его части сохраняют жизненные силы в течение более или менее длительного времени, и в этот период в тканях растения продолжают протекать разнообразные биохимические реакции, в том числе и те, в результате которых происходит накопление или расходование вторичных метаболитов. Таким образом, чем больший период времени проходит с момента срезки растения до полной остановки всех физиологических процессов, тем сильнее состав извлекаемых из полученного сырья веществ отличается от состава вторичных метаболитов (нативных продуктов).

После срезки в повреждённых местах растения активизируют свою

деятельность микроорганизмы, от которых в норме растение защищено своими покровами, и для которых вытекающий из растения сок является питательной средой, вызывающей интенсивное размножение. При недостаточной скорости высушивания поражение срезанного растения микроорганизмами может быть очень существенным вплоть до полного гнилостного разложения тканей. То же самое может происходить и в тех случаях, когда уже высушенное растение попадает в условия повышенной влажности, и микроорганизмы вновь активизируются. Деятельность микроорганизмов в ходе высушивания — в плане изучения состава вторичных метаболитов — приводит к тому, что (1) меняется состав извлекаемых из сырья растительных веществ за счёт того, что микроорганизмы расходуют или модифицируют какую-то часть веществ растения, и (2) в составе экстракта появляются метаболиты самих микроорганизмов.

Потеря растительными тканями воды вызывает изменения в структуре мембран и меняет их проницаемость. В ходе сушки сырья, с одной стороны, открывается доступ воздуха внутрь некоторых частей растения, и растительные вещества могут вступать в контакт с кислородом воздуха, а с другой стороны, облегчается диффузия органических веществ из тканей растения и увеличивается скорость их улетучивания. Окисление кислородом воздуха, как уже говорилось выше, является причиной появления разнообразных артефактов. Из-за разной летучести растительных метаболитов высушенные материалы быстрее теряют самые летучие вещества. Структура хранилищ метаболитов оказывает существенное влияние на динамику всех этих процессов: вещества, локализующиеся в *экзогенных вместилищах* (см. раздел 1.5 на с. 33), быстрее окисляются и быстрее улетучиваются, вещества в *эндогенных вместилищах* оказываются более защищенными и дольше сохраняются в неизменном виде.

Проиллюстрировать все вышесказанное можно результатами сравнительного изучения состава эфирного масла, полученного из свежесобранного и высушенного сырья [138]. Эфирное масло из свежесобранного сырья получали прямо в полевых условиях и травы после 3-5 часов после срезки. Порцию сырья сушили в затенённом месте до воздушно-сухого состояния, упаковывали в бумажные пакеты и после хранения 7 месяцев в темноте при комнатной температуре обрабатывали паром для получения эфирного масла. На рисунках 4.41 и 4.42 показаны два примера, демонстрирующие существенные различия между различными растениями.

Для масла душицы обыкновенной (см. рис. 4.41 на стр. 218) оба образца масла очень схожи по составу: при переходе от масла из свежесобранного сырья к маслу из высушенного сырья сохраняется, во-первых,

соотношение моно- и сесквитерпеноидов (группы компонентов с временами удерживания в диапазонах 7.0–16.0 мин и 21.0–30.0 мин соответственно), во-вторых, сохраняются относительные содержания основных компонентов во фракциях моно- и сесквитерпеновых соединений.

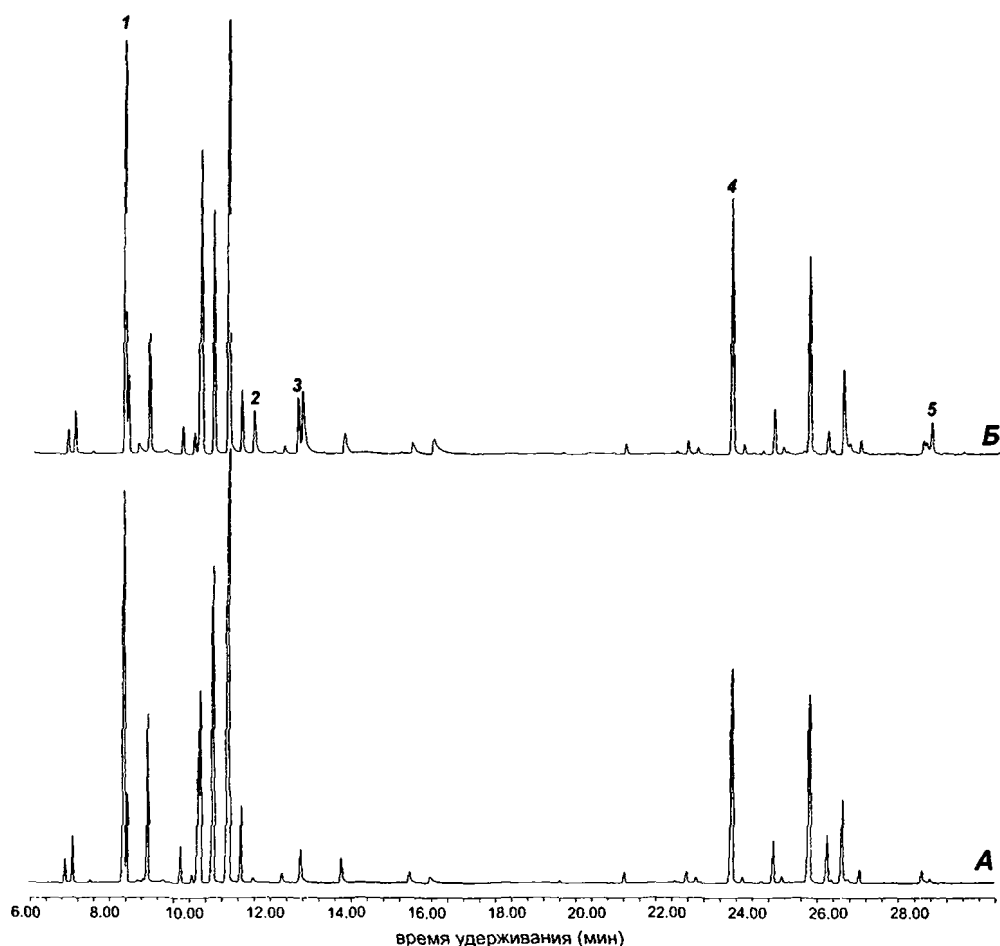


Рис. 4.41. Хроматограммы образцов эфирного масла Душицы обыкновенной (*Origanum vulgare* L.), полученных из свежесобранного (А) и высушенного сырья (Б). Цифрами обозначены пики сабинена (1), *транс*-сабинен-гидрата (2), *цис*-сабинен-гидрата (3), кариофиллена (4) и окиси кариофиллена (5) (см. пояснения в тексте на стр. 217).

В масле из высушенного сырья появляются стереоизомерные сабинен-гидраты и окись кариофиллена, присутствие которых не является неожиданным, поскольку соответствующие углеводороды — сабинен и кариофиллен являются одними из основных компонентов эфирного масла.

В отличие от предыдущего примера, два образца эфирного масла полыни тархун (*Artemisia dracunculoides* L.) очень сильно различаются

по составу (см. рис. 4.42 на стр. 219): в масле из высушенного сырья, во-первых, значительно меньше доля легколетучих компонентов (монотерпеновых углеводородов и метилхавикола), во-вторых, полностью отсутствуют некоторые монотерпеновые углеводороды, которые являются мажорными компонентами в масле из свежесобранного сырья ( $\alpha$ -терпинен, *цис*- $\beta$ -оцимен, *транс*- $\beta$ -оцимен и терпинолен), в третьих, появляются сесквитерпеновые соединения (спатуленол, окись кариофиллена) при том, что в масле из свежесобранного сырья сесквитерпеноиды практически отсутствуют.

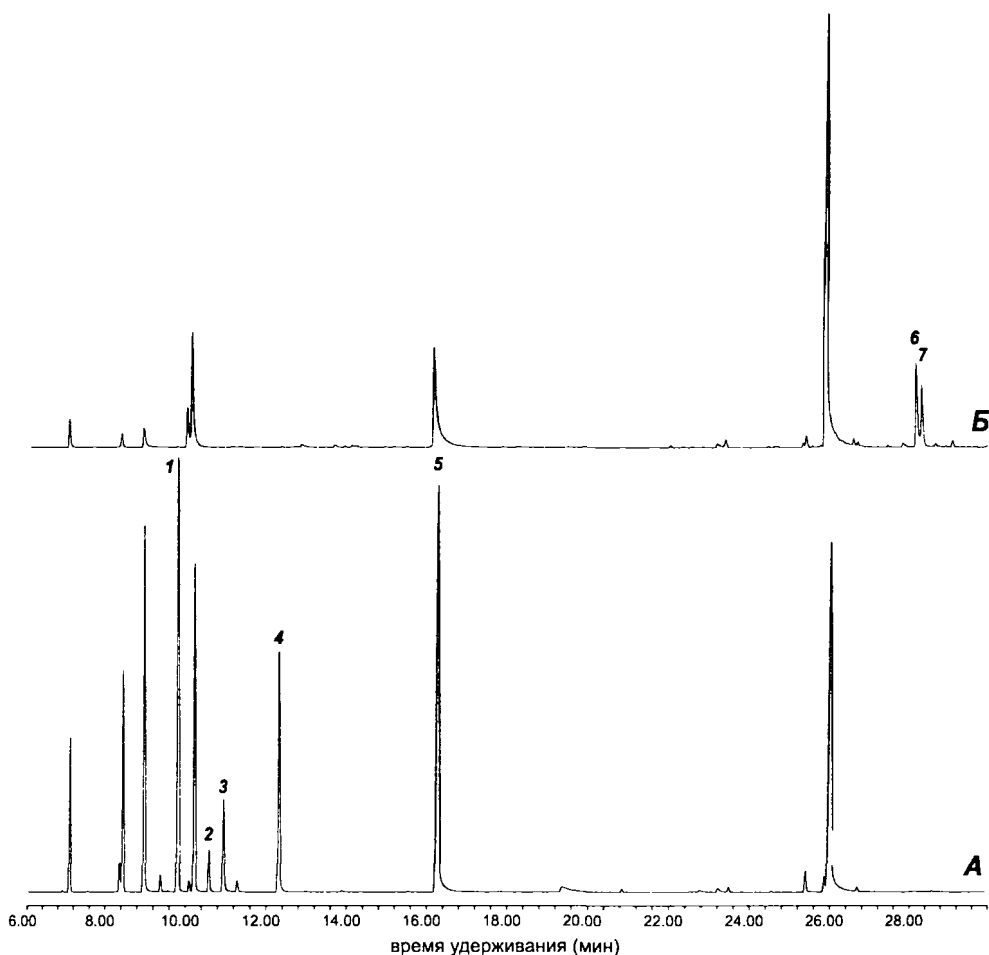


Рис. 4.42. Хроматограммы образцов эфирного масла Полыни Тархун (*Artemisia dracuncululus* L.), полученных из свежесобранного (А) и высушенного сырья (Б). Цифрами обозначены пики  $\alpha$ -терпинена (1), *цис*- $\beta$ -оцимена (2), *транс*- $\beta$ -оцимена (3), терпинолена (4), метилхавикола (5), спатуленола (6) и окиси кариофиллена (7) (см. пояснения в тексте на стр. 218).

Снижение доли легколетучих компонентов можно было бы объяснить их постепенным улетучиванием при хранении, однако остаётся не яс-



ным, почему при этом полностью исчезают некоторые диеновые углеводороды. Появление в масле из высушенного сырья сесквитерпеновых соединений спатуленола и окиси кариофиллена само по себе не вызывает удивления, поскольку оба соединения известны как распространённые артефакты (см. раздел 4.6.2 на с. 208 и раздел 4.6.2 на с. 209).

Таким образом, из приведённых примеров должно быть очевидно, что во многих случаях весьма не просто решить вопрос о происхождении того или иного компонента, обнаруживаемого в экстракте из растительного сырья, и определить, является ли компонент нативным или представляет собой артефакт, образовался ли он в результате ферментативных или неферментативных процессов в ходе переработки и хранения сырья.

## Глава 5

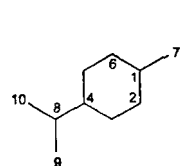
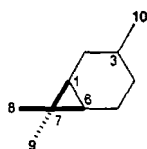
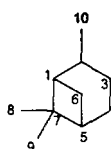
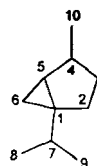
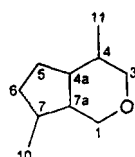
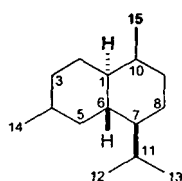
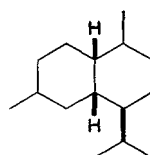
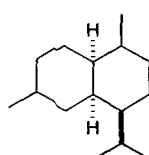
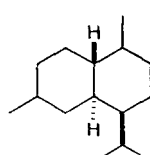
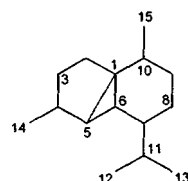
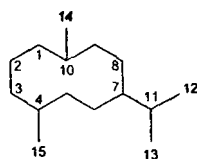
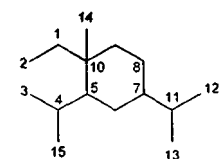
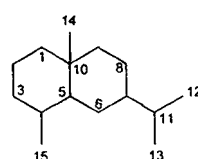
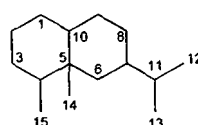
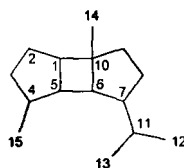
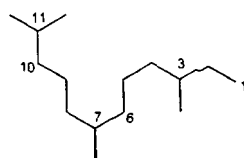
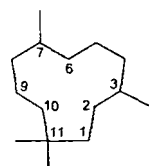
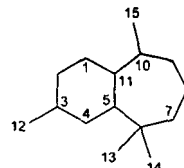
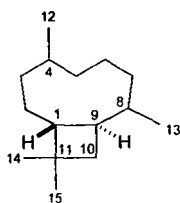
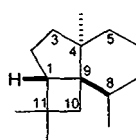
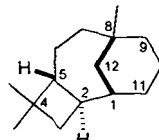
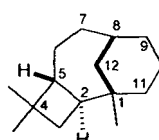
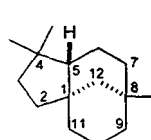
# Масс-спектры летучих растительных веществ

В этой Главе приведены значения линейных индексов удерживания и полные масс-спектры летучих веществ растительного происхождения, некоторые их простейшие производные, получаемые в целях более надежной идентификации, некоторые синтетические аналоги, синтетические душистые вещества и добавки, используемые в синтетических запахах, наиболее часто встречающиеся *артефакты*, наиболее часто обнаруживаемые в эфирных маслах загрязнения, появляющиеся в результате неправильного хранения и обработки (пластификаторы и стабилизаторы, вымываемые из пластиковой тары и уплотнений, продукты окисления, изомеризации, деструкции и т.п.). При идентификации веществ использованы сведения, приведенные в книгах [2, 4, 7] и обзорах [286, 461, 282], а также сведения из множества оригинальных работ, опубликованных в международных научных журналах.

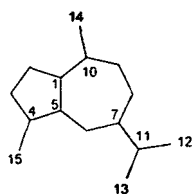
### 5.1 Номенклатура

Поскольку ни один из доступных программных комплексов обработки хромато-масс-спектрометрической информации, включая программы, упоминавшиеся в разделе 4.2 (см. стр. 148 и далее) не позволяет использовать кириллицу, названия веществ, масс-спектры которых приведены в Атласе, даны на английском языке, что облегчает поиск в существующих базах хромато-масс-спектрометрических данных, а также иных источниках химической информации (*Chemical Abstracts*, *Beilstein* и т.п.). Предпочтение отдано тривиальным названиям веществ, а наименования производных даны в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [510] на основании имён структурных типов терпеноидов, приведённых в трёхтомном справочнике по терпеноидам [480].

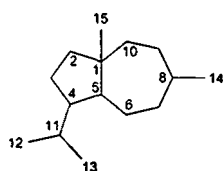
Для обозначения положения заместителей и двойных связей использована следующая нумерация атомов для моно-, сескви- и дитерпеновых соединений<sup>1</sup>:

*para-menthane**carane**pinane**thujane**iridoids**cadinane**muurolane**amorphane**bulgarane**cubebane**germacrane**elemene**selinane (eudesmane)**eremophillane**bourbonene**farnesane**humulane**himachalane\***caryophyllane\***panasinsane\***caryolane\***isocaryolane\***clovane\**

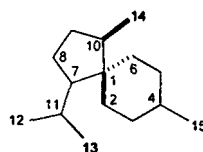
<sup>1</sup>Звездочкой (\*) отмечены названия структурных типов соединений, для которых использована та нумерация атомов, которая наиболее часто встречается в литературе, а не та, что приведена в работе [480].



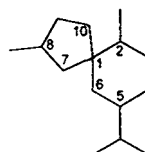
guaiane



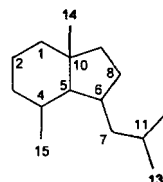
daucane



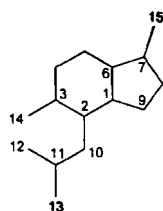
acorane



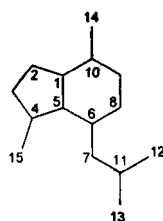
spiroaxane



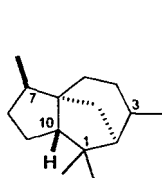
oppositane



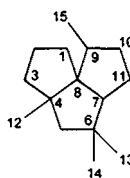
pacifigorgiane



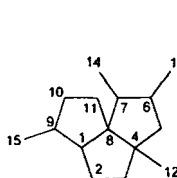
valerenane



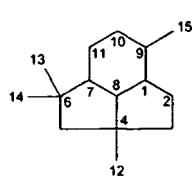
cedrane



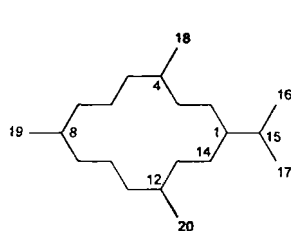
silphinane



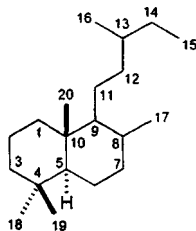
silphiperfoliane



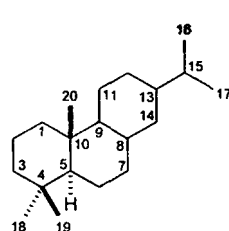
presilphiperfoliane



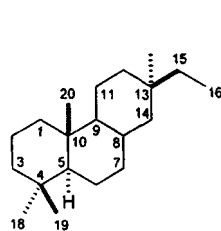
cembrane



labdane

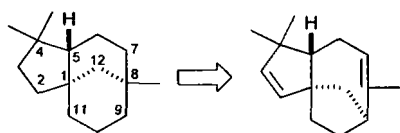


abietane



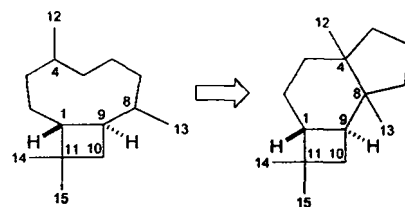
pimarane

Названия ряда соединений с углеродным скелетом, не имеющим тривиального наименования, даны от названий родственных соединений с использованием приставок *абео-* (*abeo-*) и *цикло-* (*cyclo-*) [510], например:



clovane

12(8→9)abeoclova-2,7-diene



caryophyllane

4,8-cyclocaryophyllane

## 5.2 Условия регистрации хромато-масс-спектрограмм

Все хромато-масс-спектрограммы, в которых измерены величины линейных индексов удерживания компонентов и масс-спектры электронного удара, приведённые в данной главе, получены на хромато-масс-спектрометрических системах Agilent 5973N (*НИОХ СО РАН*) и Agilent 5973N EI/PCI (*Факультет естественных наук, Новосибирский государственный университет*).

### 5.2.1 Хроматографический анализ

Разделение компонентов исследуемых стандартных смесей проводили на газовых хроматографах серии Agilent 6890, входящих в состав хромато-масс-спектрометрических систем.

#### Тип колонки

Для определения индексов удерживания анализы стандартных смесей выполнены на кварцевой капиллярной колонке HP-5 (или HP-5ms) длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, неподвижная фаза — сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм.

#### Температурный режим хроматографирования

Для регистрации хромато-масс-спектрограмм мы выбрали температурные условия, рекомендованные Подкомитетом эфирных масел Комитета аналитических методов<sup>2</sup> для получения воспроизводимых отпечатков пальцев эфирных масел с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии на неполярных стационарных фазах [276]. В соответствии с этими рекомендациями начальная температура колонки составляет 50°C, а градиент температуры — 4°/мин (см. рис. 5.1).

Заметим, что выбранный нами режим хроматографирования отличается от условий, в которых зарегистрированы данные, приведенные в атласах [4, 5], где хроматограммы регистрировались при скорости нагрева колонки 3°/мин от 60°C до 246°C, а также в базе данных ChemFinder, где приведены индексы удерживания, полученные в *разных условиях* (при скорости линейного программирования температу-

<sup>2</sup> Essential Oils Sub-Committee of the Analytical Methods Committee, Analytical Division, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London, UK W1V 0BN.

ры от 5°/мин до 10°/мин), что необходимо учитывать при сопоставлении индексов удерживания из разных источников.

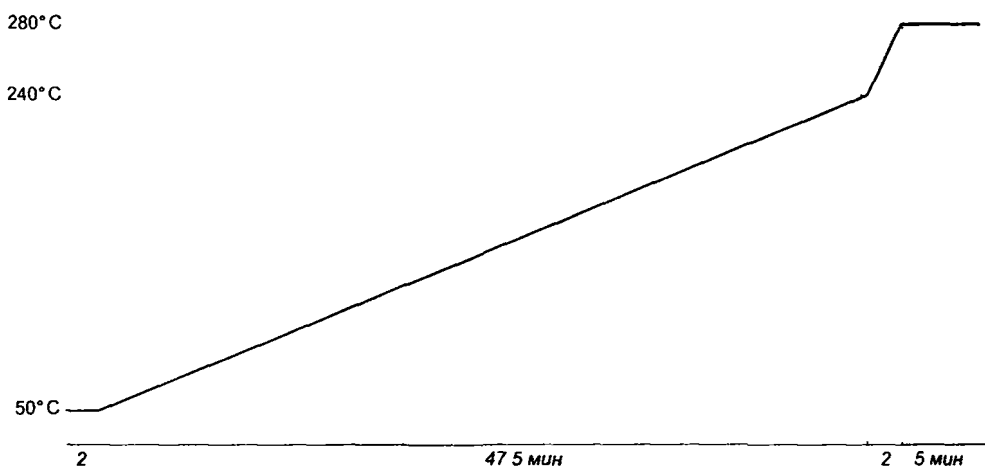


Рис. 5.1. Температурный режим колонки, при котором были получены значения линейных индексов удерживания для всех приведённых соединений: 50°C(2 мин) — 50–240°C(4°/мин) — 240–280°C(20°/мин) — 280°C(5 мин).

### Газ-носитель

В качестве газа-носителя использовался гелий с постоянным потоком 1 мл/мин.

### Подготовка образцов для анализа

*Все индексы удерживания*, приведенные в настоящей главе, получены из хромато-масс-спектрограмм образцов, в которые добавлялся внутренний стандарт. В качестве стандарта использовалась смесь нормальных углеводородов  $C_8, C_9 \dots C_{24}$ . Образцы для анализа готовили следующим образом:

Анализируемую смесь (1–10 мкл) растворяли в 500 мкл ацетона и к полученному раствору добавляли 100 мкл гексанового раствора смеси, содержащей равные весовые количества нормальных углеводородов  $C_8, C_9 \dots C_{24}$  суммарной концентрации 0.1%.

Анализ смесей самых летучих веществ (с индексами удерживания  $J_x$  менее 800 единиц) осуществляли без разбавления растворителями, добавляя необходимое количество смеси нормальных углеводородов  $C_6, C_7 \dots$  в чистом виде.

## Ввод пробы

Для выполнения газохроматографического разделения в испаритель хроматографа, нагретый до 280 °С, вводили 1 мкл анализируемого раствора с разделением потока 100:1.

## Вычисление индексов удерживания

Линейные индексы удерживания  $J_x$  (см. раздел **Линейные индексы удерживания** на стр. 81) вычислялись по формуле:

$$J_x = J_n + 100k \frac{t_{Rx} - t_{Rn}}{t_{R(n+k)} - t_{Rn}} \quad (5.1)$$

где  $J_n$  — индекс удерживания  $n$ -алкана, содержащего в молекуле  $n$  атомов углерода,  $t_R$  — абсолютные времена удерживания компонентов,  $t_x$  — время удерживания исследуемого вещества, а  $t_n$  и  $t_{n+k}$  — времена удерживания ближайших реперных  $n$ -алканов с числом атомов углерода соответственно  $n$  и  $n + k$ , причем обычно  $t_n < t_x < t_{n+k}$ .

В выбранных условиях хроматографирования (см. рис. 5.1) время элюирования  $n$ -гептана ( $C_7H_{16}$ ) составляет 2.48 мин, а  $n$ -тетракозана ( $C_{24}H_{50}$ ) — 48.0 мин. Таким образом, пики веществ, имеющих в данных условиях значения линейных индексов удерживания  $J_x$  в диапазоне от 700 до 2400 единиц, элюировались при постоянном линейном программировании температуры 4°/мин.

### 5.2.2 Масс-спектрометрическое детектирование

Температура интерфейса между хроматографом и масс-селективным детектором составляла 280 °С. Масс-спектры регистрировались на квадрупольном масс-спектрометре HP MSD 5971 при ионизации электронным ударом с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Данные собирались со скоростью 1,9 скан./сек в диапазоне 30-650 а.е.м. (Agilent 5973N) или 3 скан./сек при массовой области 29-500 а.е.м. (Agilent 5973N EI/PCI).

Задержка между вводом пробы в испаритель хроматографа и началом записи хромато-масс-спектрограммы составляла 3.0 мин, что обеспечивало начало регистрации данных только после элюирования пиков растворителей. При анализе смесей самых летучих веществ (с индексами удерживания  $J_x$  менее 800 единиц) регистрацию хромато-масс-спектрограмм осуществлялась *без задержки*.

## 5.3 Как пользоваться атласом спектров

### 5.3.1 Структура приводимых данных

Масс-спектры компонентов приводятся в порядке увеличения индексов удерживания. Для каждого вещества кроме индекса удерживания и масс-спектра приводятся дополнительные сведения, расположение которых на страницах атласа показано на рис. 5.2

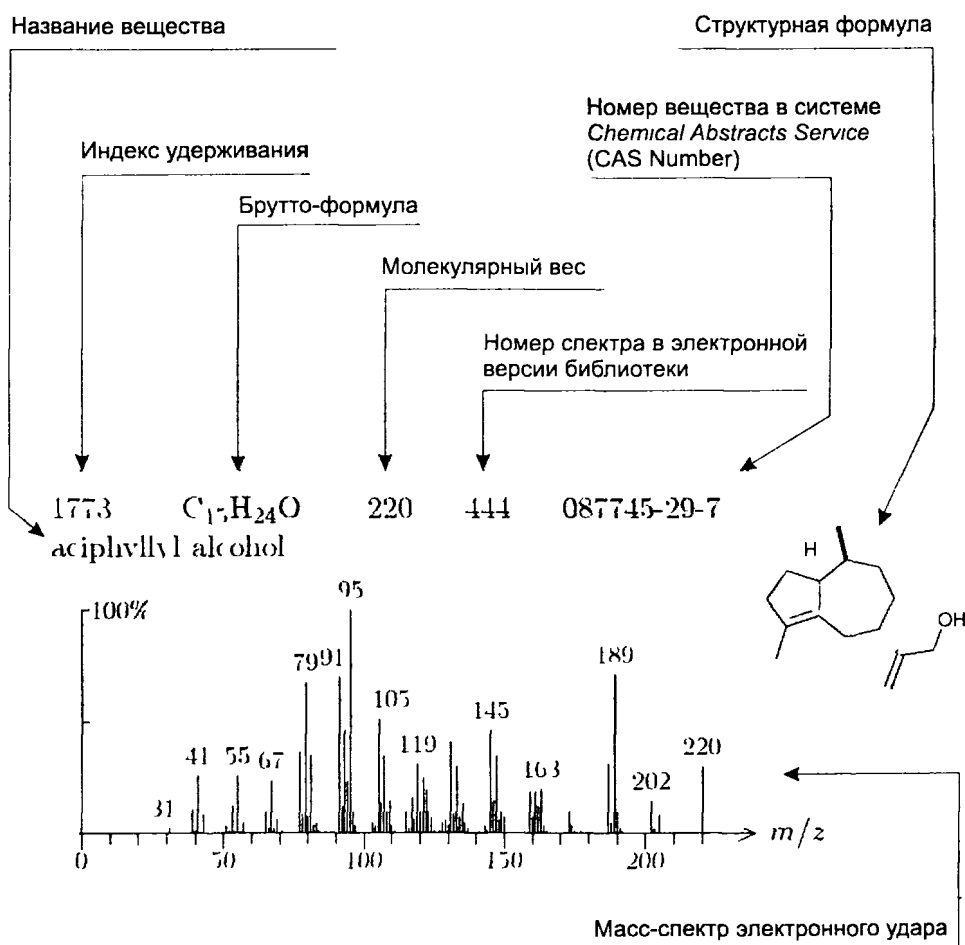


Рис. 5.2 Структура приводимых данных

### 5.3.2 Что следует учитывать при идентификации

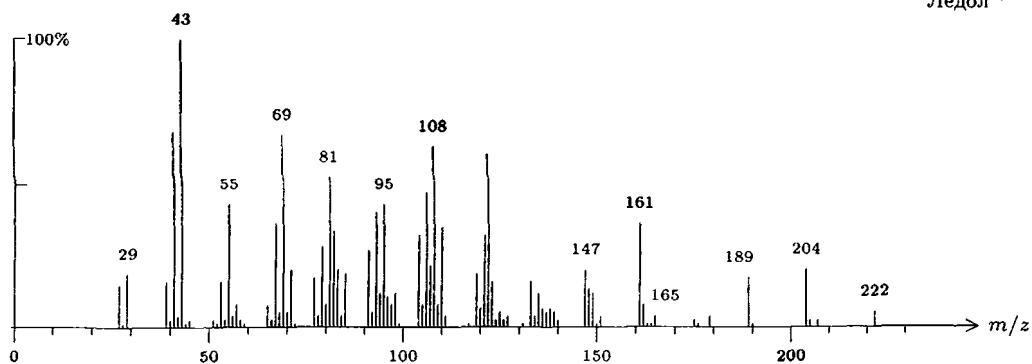
- При сопоставлении экспериментального масс-спектра анализируемого компонента и библиотечного спектра следует иметь в виду, что масс-спектры электронного удара для одного и того же вещества, полученные в одинаковых условиях ионизации, но на разных



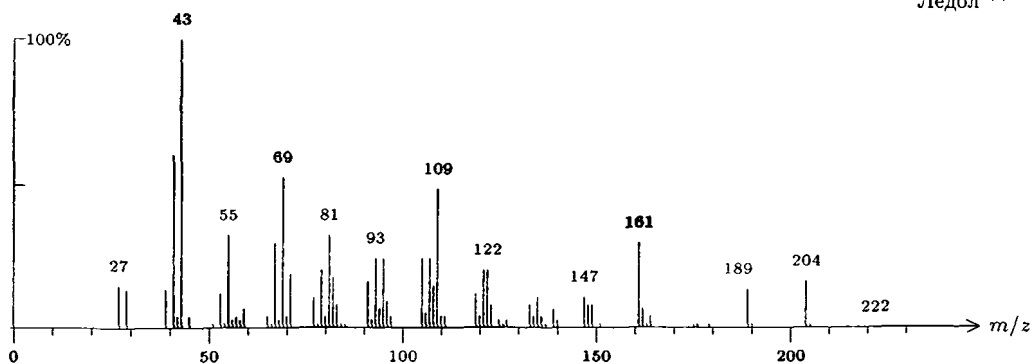
приборах, могут в той или иной степени отличаться друг от друга. В качестве иллюстрации на рисунке 5.3 (см. стр. 229) показаны 4 масс-спектра электронного удара ледола — масс-спектр заведомого образца, выделенного из эфирного масла багульника болотного *Ledum palustre* L. и масс-спектры ледола из доступных библиотек масс-спектрометрических данных. Как видно из рисунка, спектры *не являются идентичными*, а могут быть охарактеризованы лишь той или иной *степенью сходства*.

- Высокая степень сходства экспериментального и библиотечного спектра **НЕДОСТАТОЧНА** для идентификации вещества, поскольку многие пары структурно родственных веществ (пары моно-, сескви- и дитерпеновых соединений) имеют мало различающиеся масс-спектры, а многие пары пространственных изомеров моно- и сесквитерпеновых соединений (см. обсуждение на стр. 148 и рис. 4.2 на стр. 149) или позиционные изомеры ароматических веществ (см. раздел 4.4.3 на стр. 180) и вовсе имеют идентичные масс-спектры.
- Различия между масс-спектрами одного и того же вещества, записанными на разных приборах, могут быть более значительными, чем различия в масс-спектрах разных пространственных изомеров, полученных на одном и том же приборе.
- Линейные индексы удерживания, приводимые разными авторами, могут значительно отличаться даже для неполярных фаз одного и того же типа. Причины отклонения значений индексов удерживания от табличных значений подробно обсуждаются в разделе 2.3.3 на стр. 83. Следует иметь в виду, что «чувствительность» значений линейных индексов удерживания к температурным условиям хроматографического процесса не одинакова для разных соединений: из таблицы 2.1, приведённой на стр. 91, видно, что для одних соединений значения индексов меняются мало, для других — очень сильно. В качестве реального примера разброса значений индексов удерживания приведём следующие данные: если для карофиллена (caryophyllene) на однотипных малополярных фазах (на основе поли-5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) значения  $J_x$  составляют 1419 [4], 1421 (*MassFinder*) и 1422 (наши данные), то для кессана (kessane)  $J_x$  составляют 1530 (наши данные), 1533 (*MassFinder*) и 1539 [4].

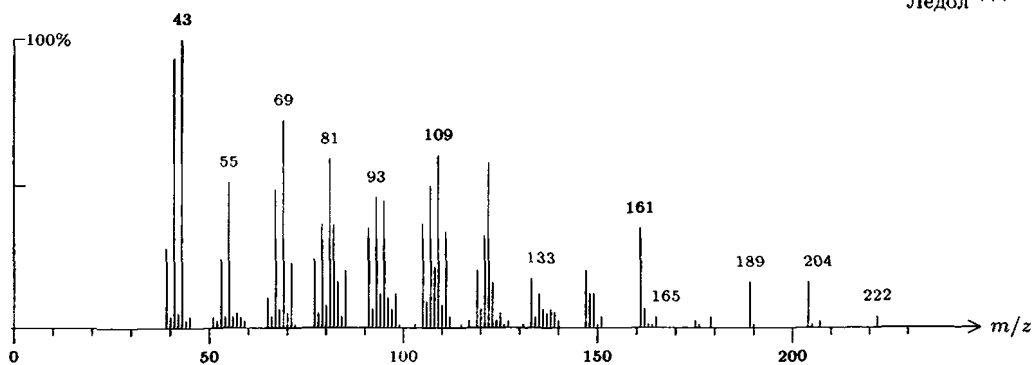
Ледол \*



Ледол \*\*



Ледол \*\*\*



Ледол \*\*\*\*

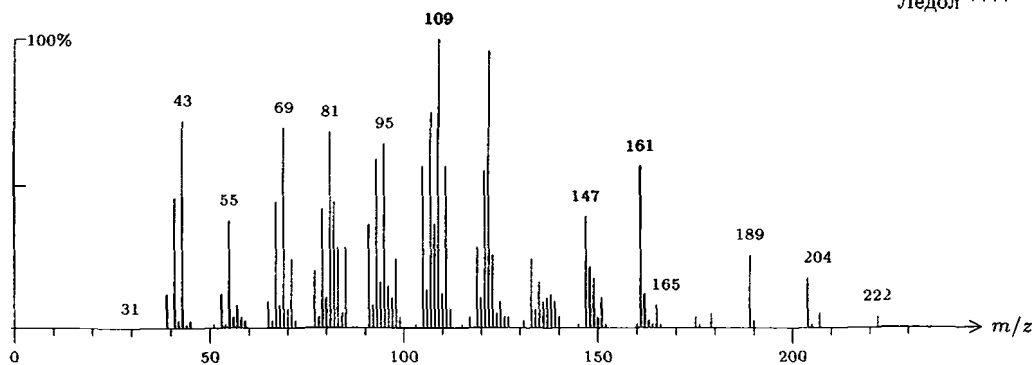
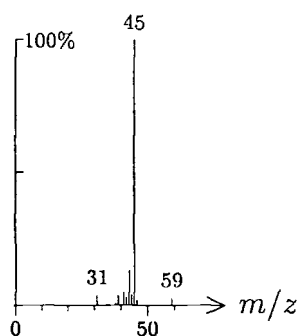


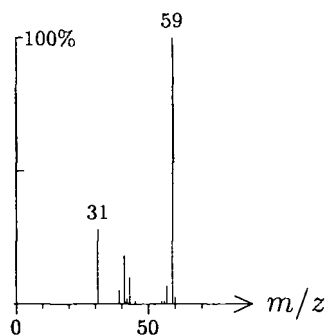
Рис. 5.3. Масс-спектры электронного удара ледола: \* – спектр из библиотеки Wiley7n # 148505; \*\* – спектр из библиотеки NIST 2002 # 249593; \*\*\* – спектр из библиотеки MassFinder; \*\*\*\* – спектр заведомого образца, выделенного из эфирного масла багульника болотного *Ledum palustre* L.

## 5.4 Атлас спектров

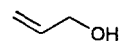
493 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O 60 1223 000067-63-0  
propanol, *iso*-



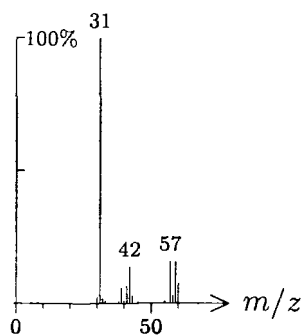
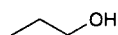
514 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O 74 1222 000075-65-0  
butanol, *tert*-



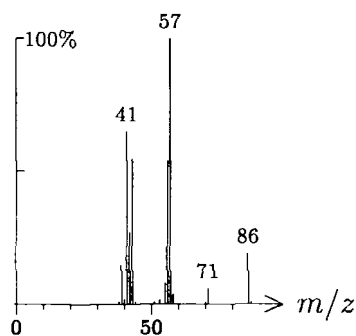
535 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O 58 1221 000107-18-6  
allyl alcohol



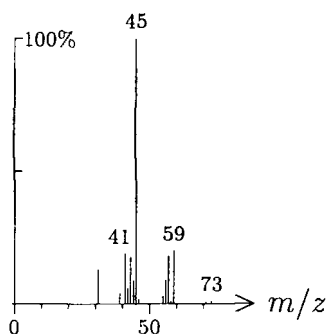
546 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O 60 1220 000071-23-8  
propanol, *n*-



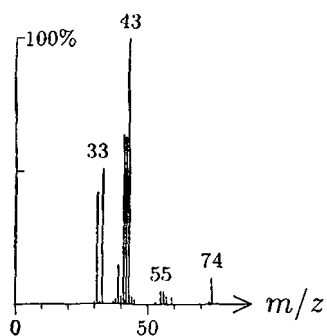
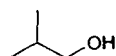
600 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 86 750 000110-54-3  
hexane, *n*-



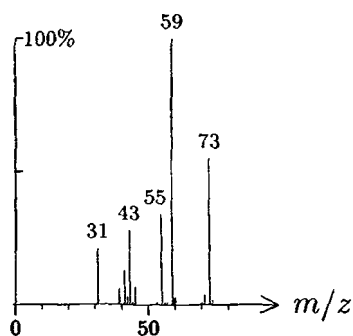
601 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O 74 1219 000078-92-2  
butanol, 2-



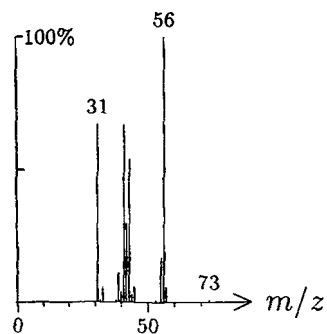
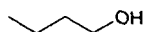
617  $C_4H_{10}O$  74 1218 000078-83-1  
butanol, *iso*-



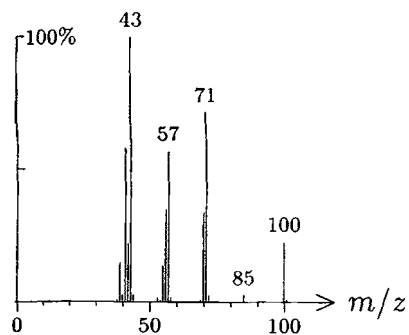
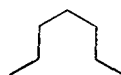
628  $C_5H_{12}O$  88 1217 000075-85-4  
pentanol, *tert*-



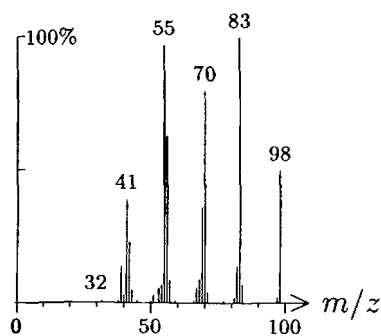
652  $C_4H_{10}O$  74 1216 000071-36-3  
butanol, *n*-



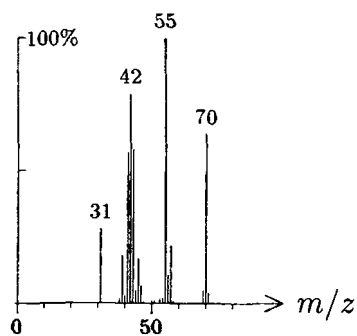
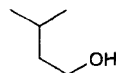
700 C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 100 751 000142-82-5  
heptane, *n*-



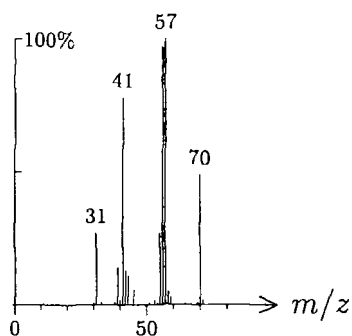
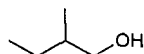
719 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> 98 1088 000108-87-2  
cyclohexane, methyl-



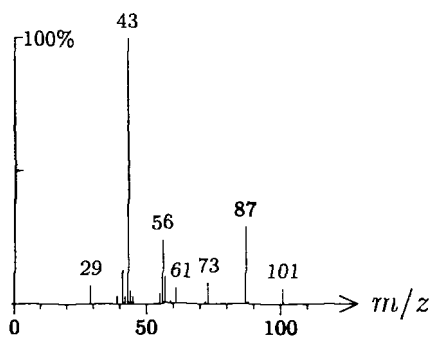
726 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O 88 1215 000123-51-3  
pentanol, *iso*-



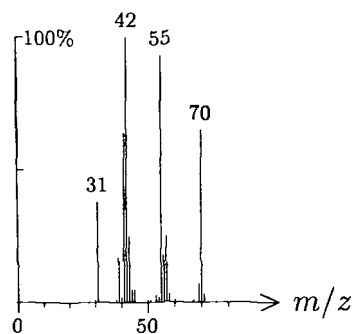
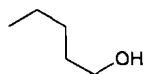
729 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O 88 1214 000137-32-6  
butanol, 2-methyl-



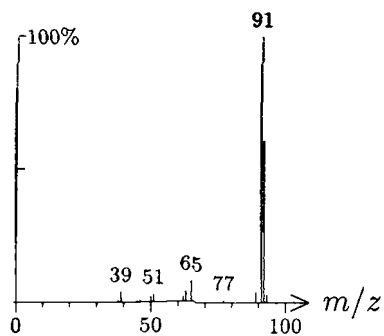
752 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 1235 000105-46-4  
butyl acetate, 2-



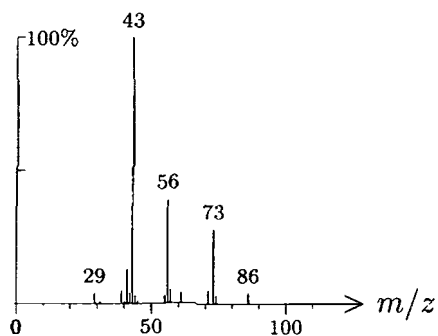
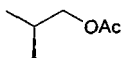
759 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O 88 478 000071-41-0  
pentanol, n-



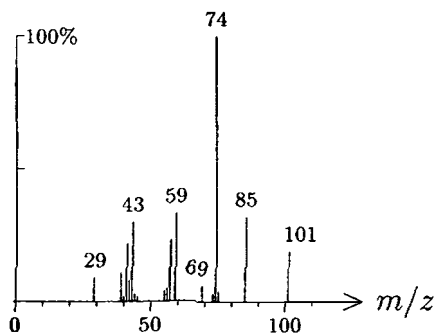
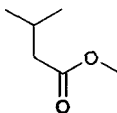
762 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> 92 1089 000108-88-3  
toluene



769 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 1234 000110-19-0  
butyl acetate, *iso*-

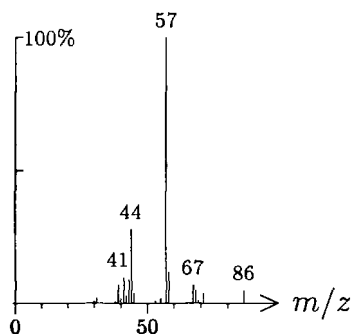
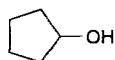


772 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 414 000556-24-1  
methyl 3-methylbutanoate

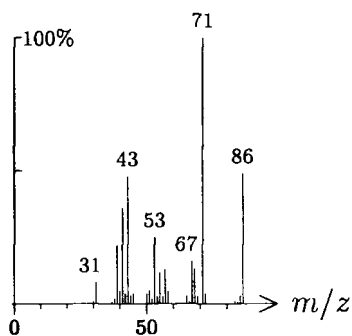
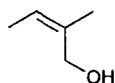




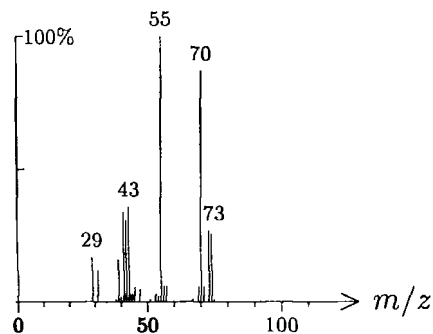
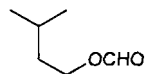
780 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O 86 1213 000096-41-3  
cyclopentanol



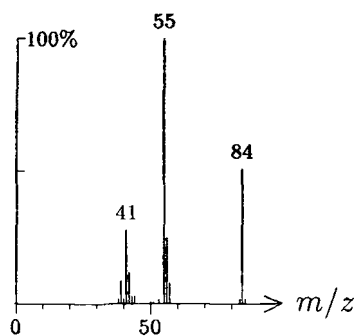
781 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O 86 1079 004675-87-0  
but-2-en-1-ol, 2-methyl-



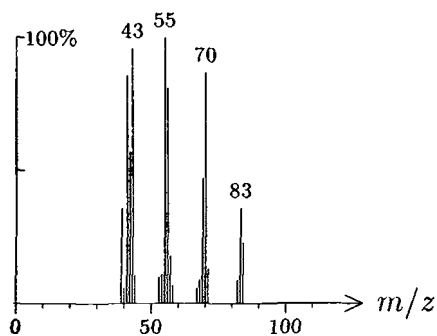
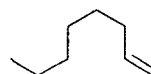
788 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 1262 000110-45-2  
pentyl formate, *iso*-



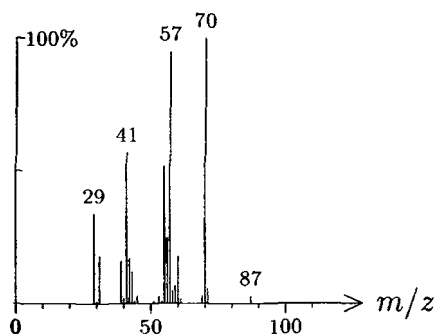
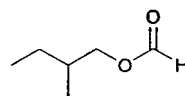
790 C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O 84 1212 000120-92-3  
cyclopentanone

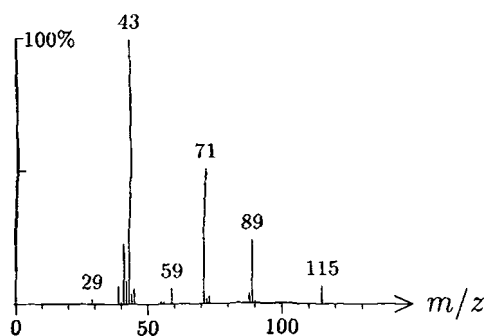
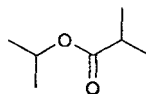


794 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> 112 643 000111-66-0  
oct-1-ene

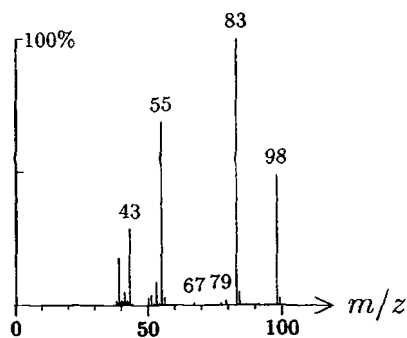
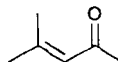
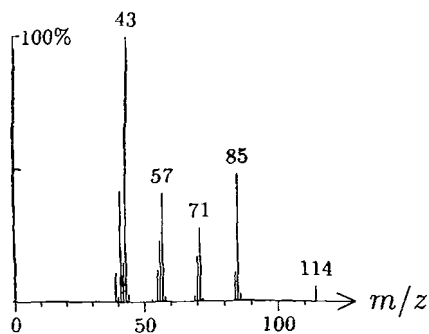
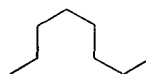


798 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 1261  
butyl formate, 2-methyl-

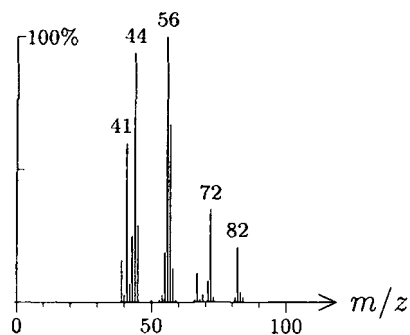
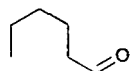


798 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 1250 000617-50-5propyl isobutanoate, *iso*-799 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O 98 771 000141-79-7

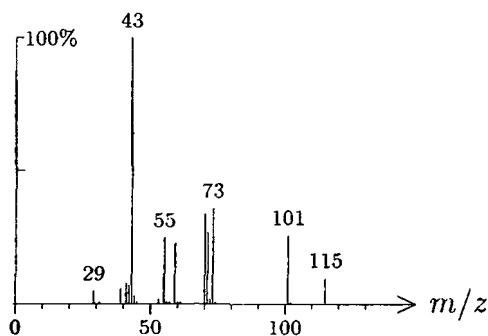
mesityl oxide

800 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 114 752 000111-65-9octane, *n*-

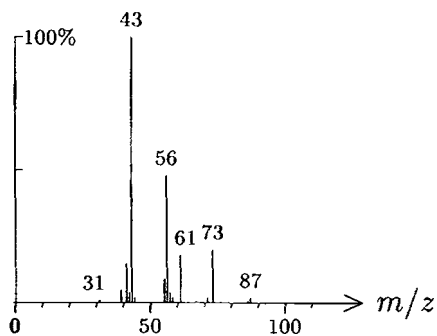
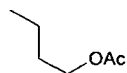
801 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O 100 316 000066-25-1  
hexanal



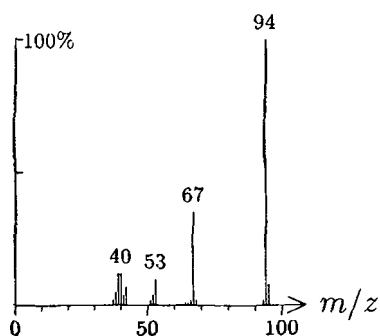
809 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 1233 000625-16-1  
pentyl acetate, *tert*-



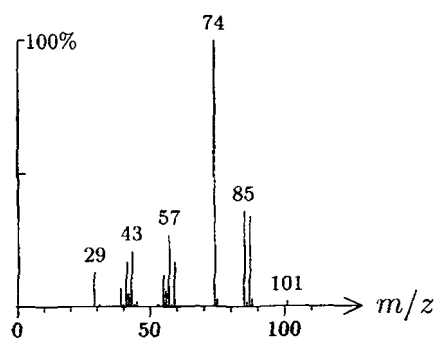
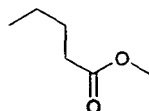
813 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 963 000123-86-4  
butyl acetate, *n*-



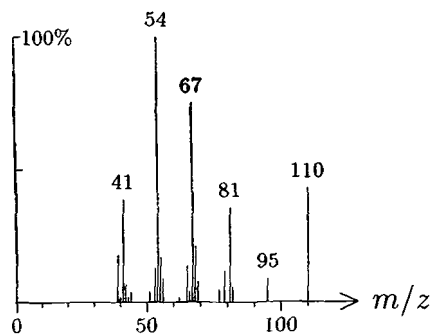
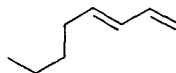
817 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> 94 1612 000109-08-0  
pyrazine, methyl-



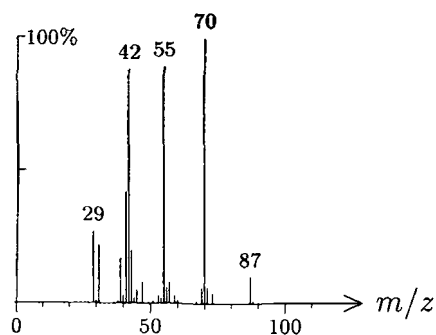
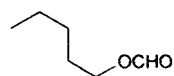
822 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 1285 000624-24-8  
methyl pentanoate



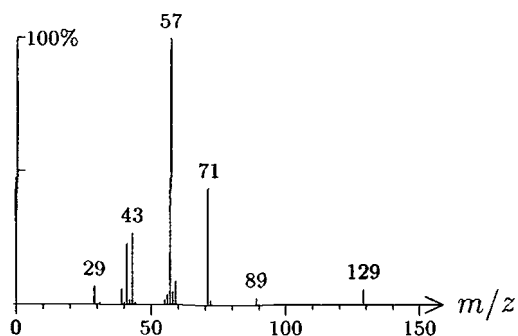
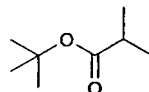
823 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> 110 1360 001002-33-1  
octa-1,3-diene



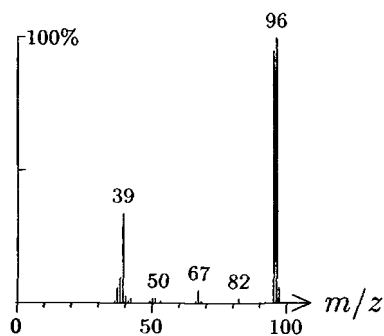
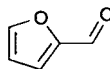
824 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 1260 000638-49-3  
pentyl formate



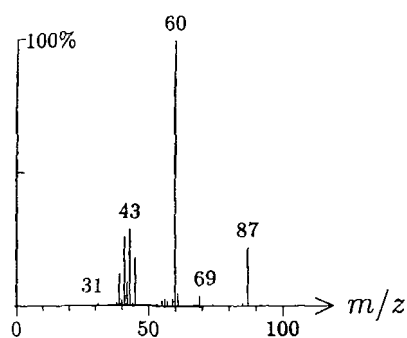
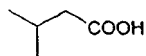
824 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 1249  
butyl isobutanoate, *tert*-



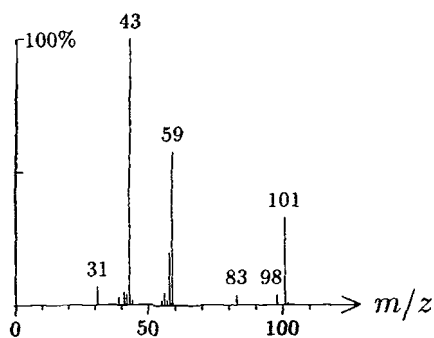
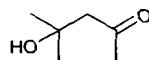
829 C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 96 964 000098-01-1  
furfural



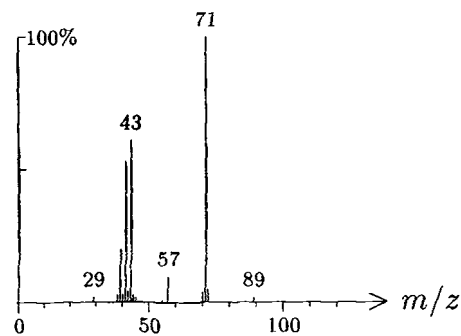
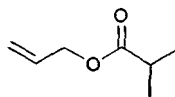
838 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 102 1164 000503-74-2  
isovaleric acid



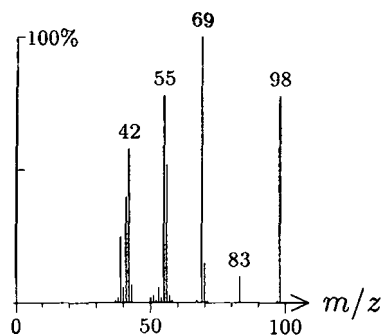
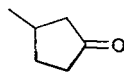
839 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 317 000123-42-2  
diacetone alcohol



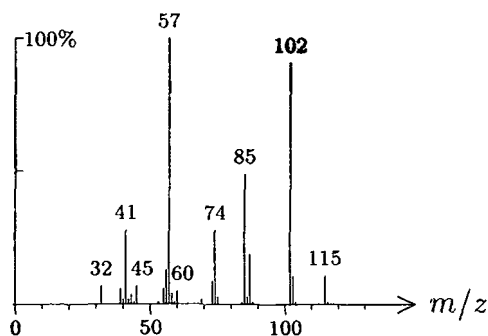
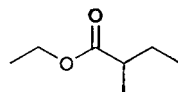
839 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 128 1248 015727-77-2  
allyl isobutanoate



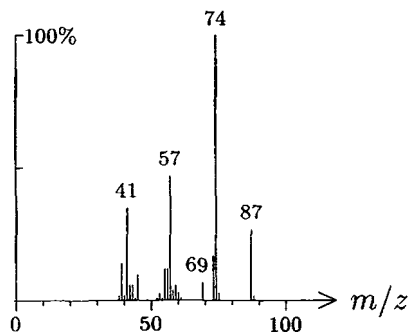
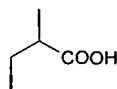
842 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O 98 791 001757-42-2  
cyclopentanone, 3-methyl-



847 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 365  
ethyl 2-methylbutanoate

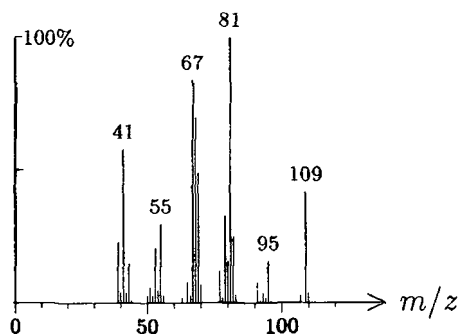
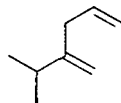


848 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 102 1613 000116-53-0  
butanoic acid, 2-methyl-

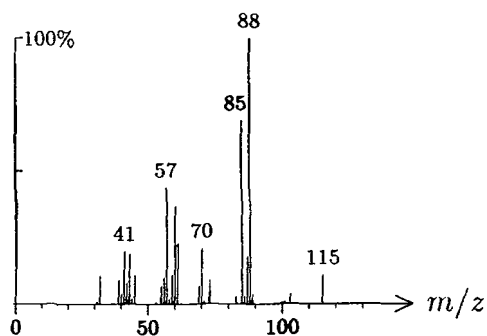
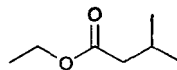




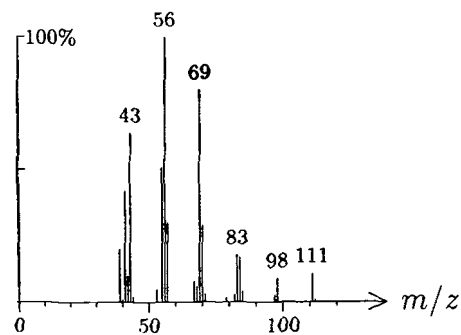
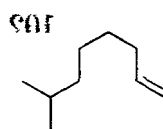
849 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> 124 644 033746-70-2  
salvene, (Z)-



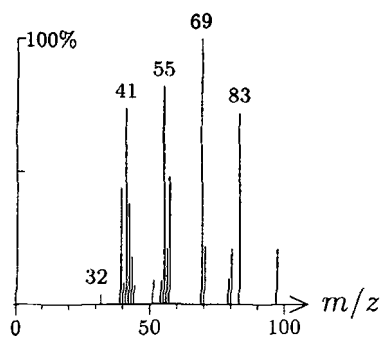
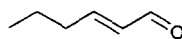
850 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 366  
ethyl 3-methylbutanoate



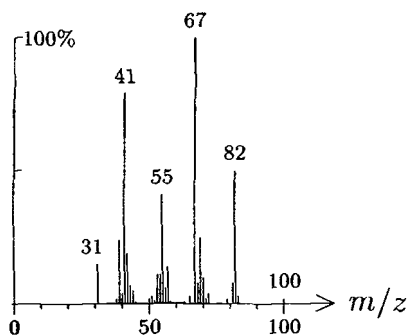
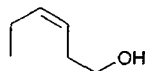
851 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> 126 1359 013151-06-9  
oct-1-ene, 7-methyl-



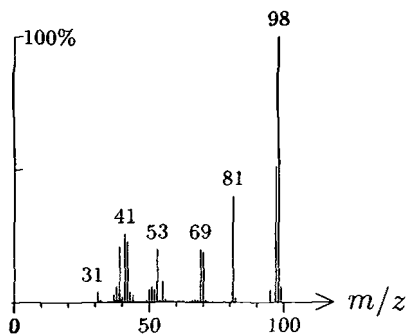
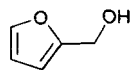
851 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O 98 1514 006728-26-3  
hex-2-enal, (*E*)-



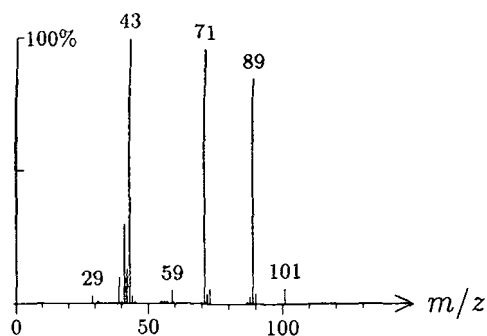
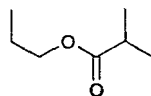
851 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O 100 573 000928-96-1  
hex-3-en-1-ol, (*Z*)-



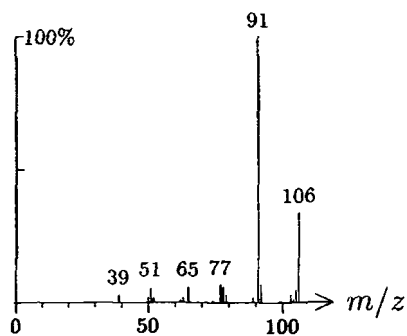
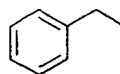
851 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 98 51 000098-00-0  
furfuryl alcohol



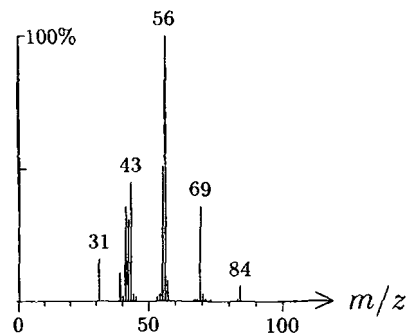
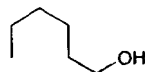
853  $C_7H_{14}O_2$  130 1247 000644-49-5  
propyl isobutanoate, *n*-



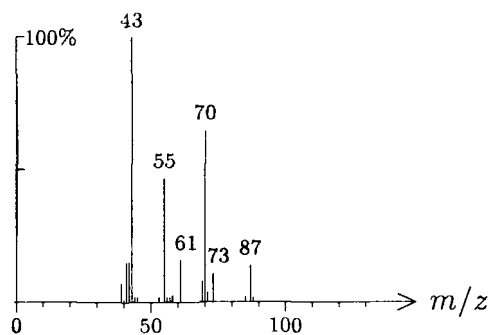
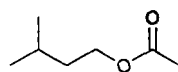
858  $C_8H_{10}$  106 1648 000100-41-4  
ethylbenzene



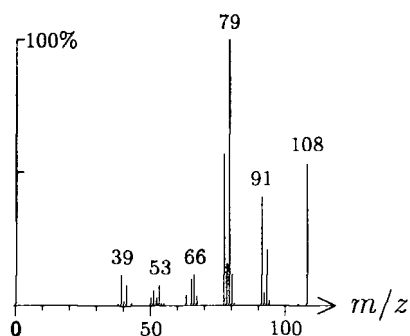
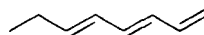
865  $C_6H_{14}O$  102 477 000111-27-3  
hexanol, *n*-



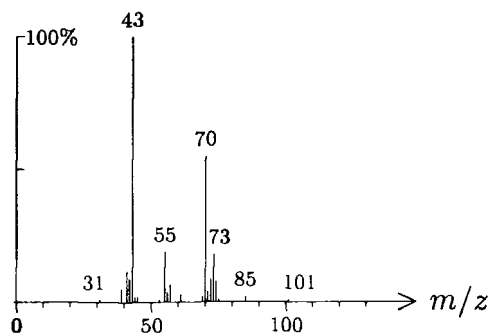
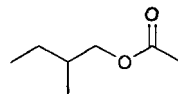
875 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 1080 000123-92-2  
 pentyl acetate, *iso*-



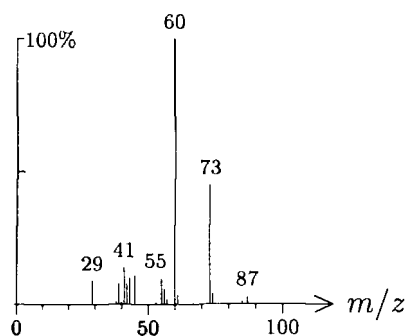
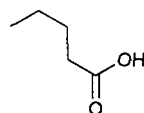
877 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> 108 1073  
 octa-1,3,5-triene



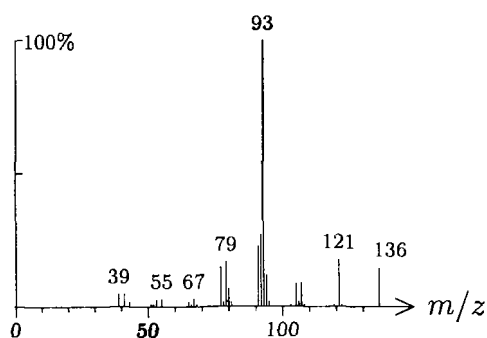
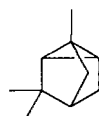
877 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 1081 000624-41-9  
 butyl acetate, 2-methyl-



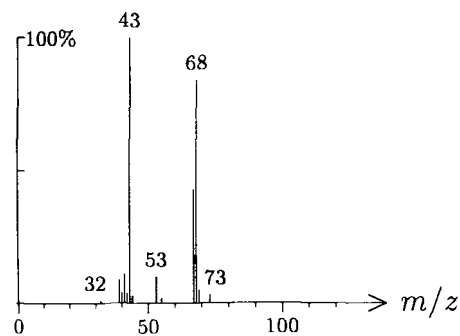
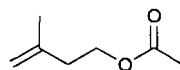
880 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 102 1515 000109-52-4  
pentanoic acid



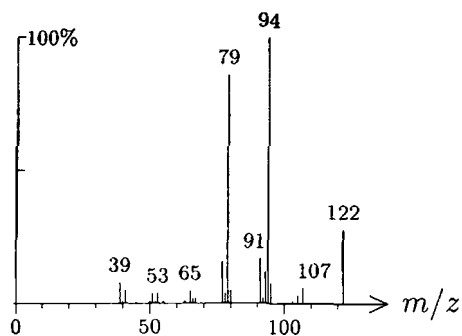
884 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 30 000488-97-1  
cyclofenchene



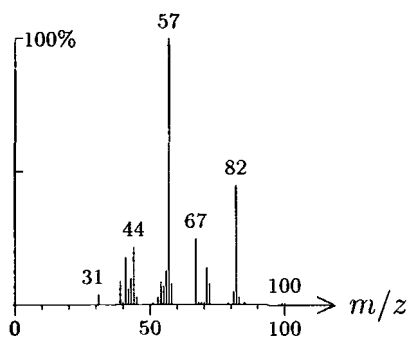
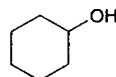
884 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 128 1082 005205-07-2  
isopentenyl acetate



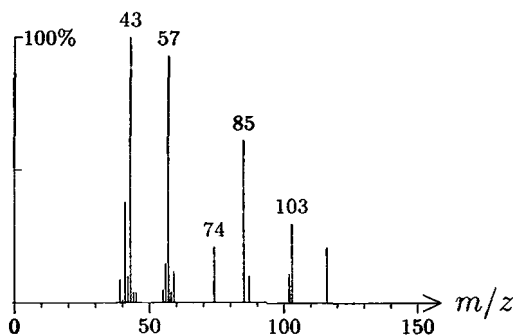
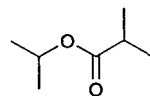
884 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub> 122 1126 000529-16-8  
santene



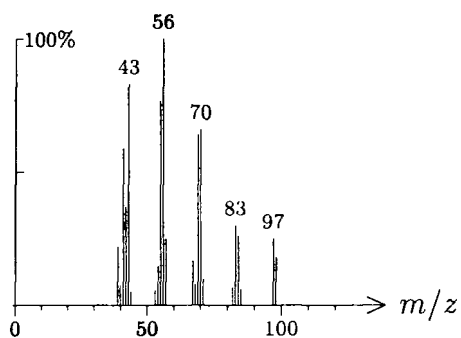
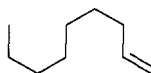
885 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O 100 1211 000108-93-0  
cyclohexanol



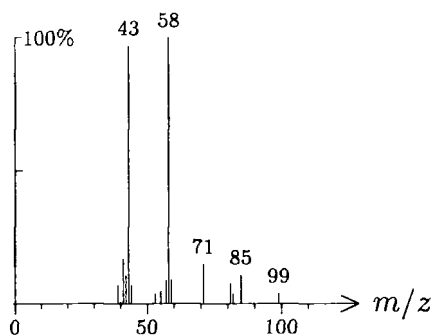
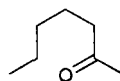
887 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 528 066576-71-4  
propyl 2-methylbutanoate, *iso*-



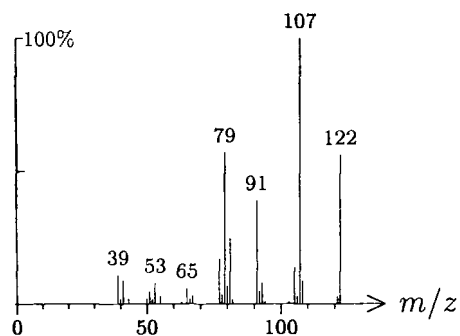
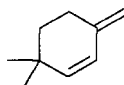
890 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> 126 960 000124-11-8  
non-1-ene



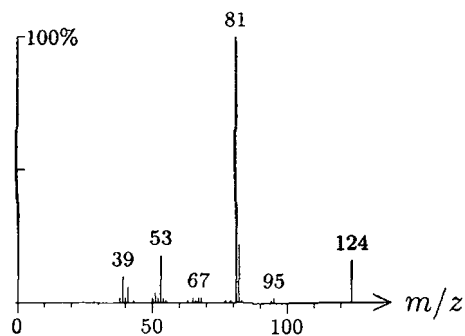
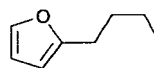
891 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O 114 320 000110-43-0  
heptan-2-one



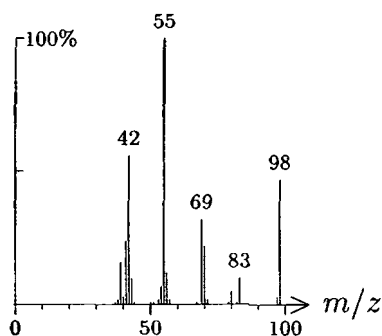
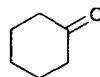
891 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub> 122 1149 020185-16-4  
cyclohexene, 3,3-dimethyl-6-methylene-



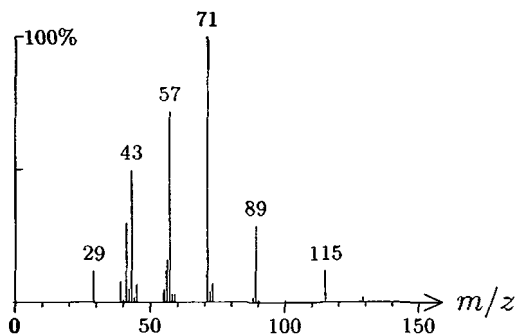
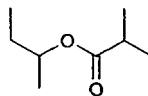
892 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O 124 1642 004466-24-4  
furan, 2-butyl-



893 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O 98 1210 000108-94-1  
cyclohexanone

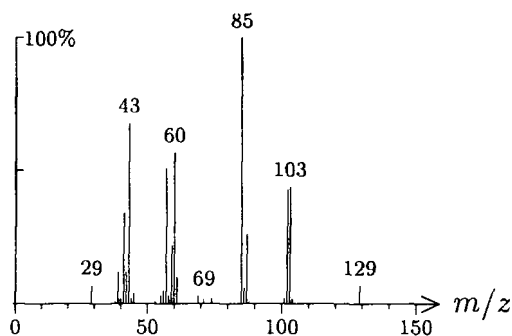
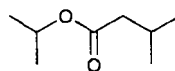


894 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 1246  
butyl isobutanoate, 2-

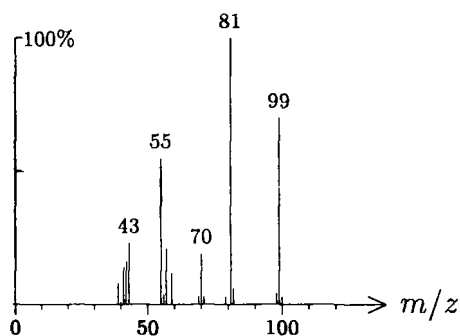
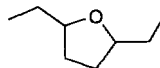




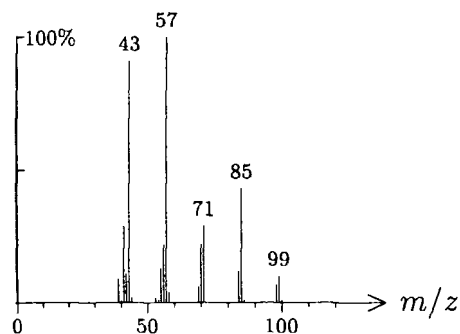
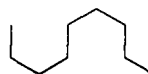
895 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 411 032665-23-9  
propyl 3-methylbutanoate, *iso*-



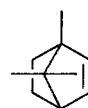
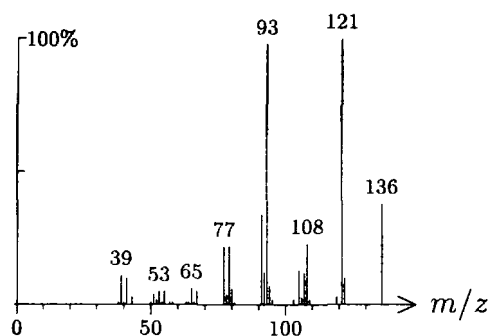
896 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O 128 1540 041239-49-9  
tetrahydrofuran, 2,5-diethyl-



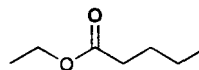
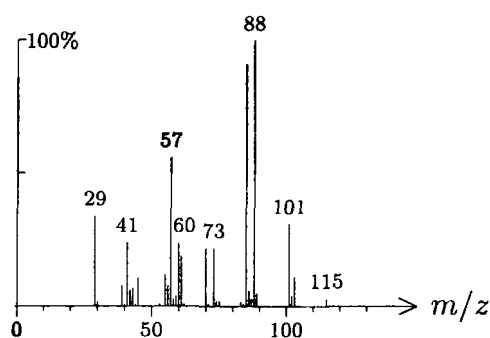
900 C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 128 739 000111-84-2  
nonane, *n*-



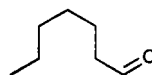
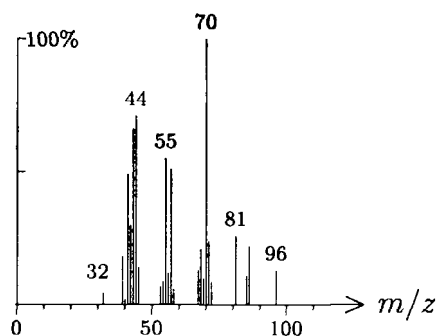
901 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 31 000464-17-5  
bornylene



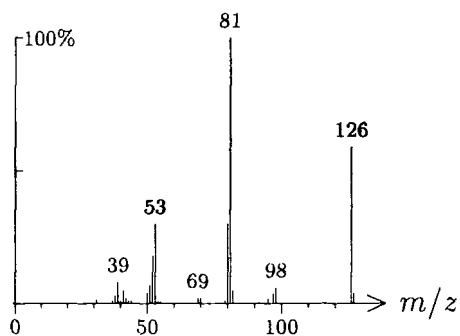
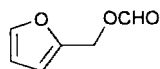
902 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 1284 000539-82-2  
ethyl pentanoate



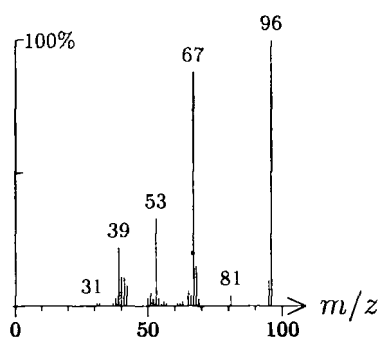
902 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O 114 319 000111-71-7  
heptanal



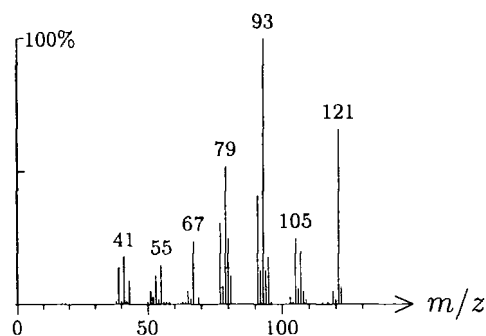
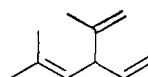
906 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> 126 130 013493-97-5  
furfuryl formate



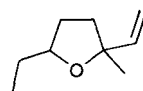
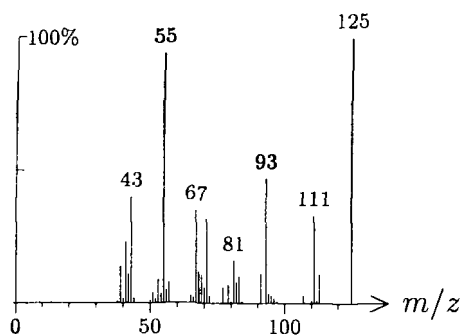
906 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O 96 965 001120-73-6  
cyclopent-2-enone, 2-methyl-



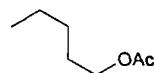
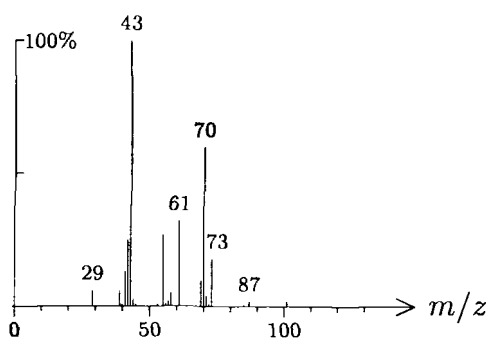
908 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 348 070005-95-7  
santolina triene



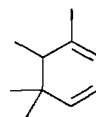
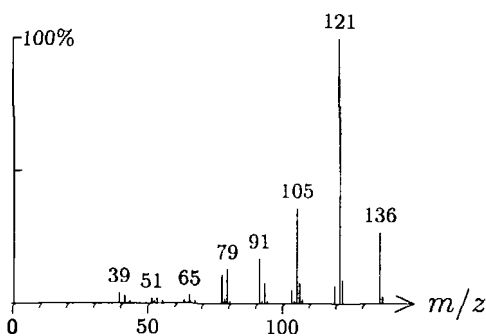
910 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 140 1603  
tetrahydrofuran, 2-ethyl-5-methyl-5-vinyl-

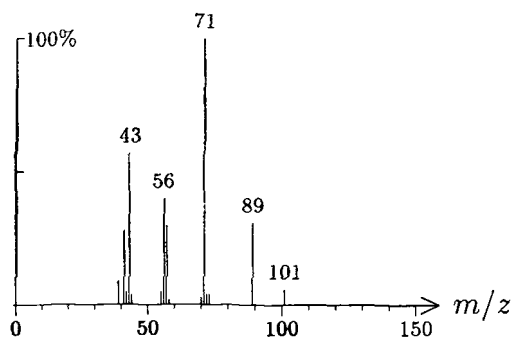
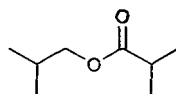


914 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 1232 000628-63-7  
pentyl acetate, n-

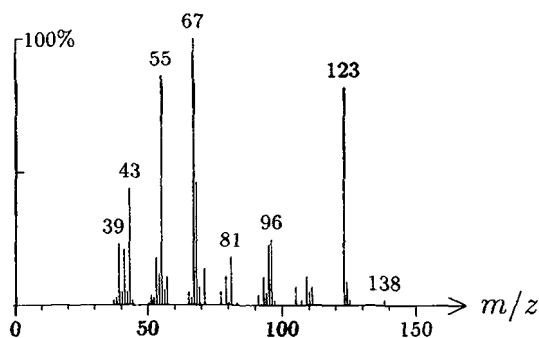
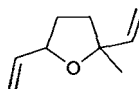
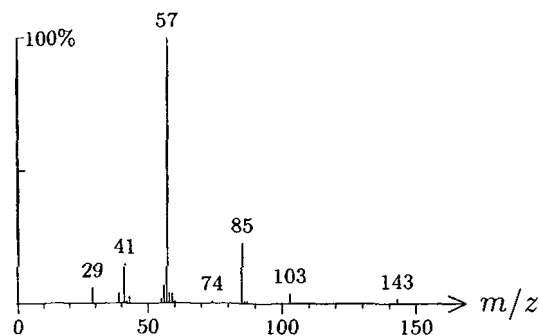
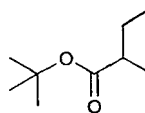


914 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 1646 000514-94-3  
pyronene, α-

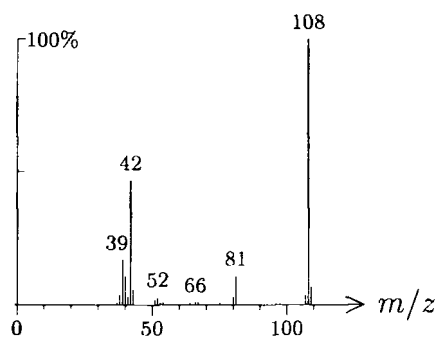
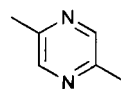


914  $C_8H_{16}O_2$  144 1066 000097-85-8butyl isobutanoate, *iso*-915  $C_9H_{14}O$  138 1604 104188-15-0

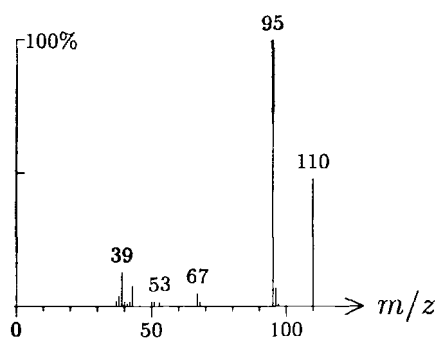
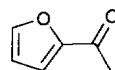
tetrahydrofuran, 2-methyl-2,5-divinyl-

916  $C_9H_{18}O_2$  158 409butyl 2-methylbutanoate, *tert*-

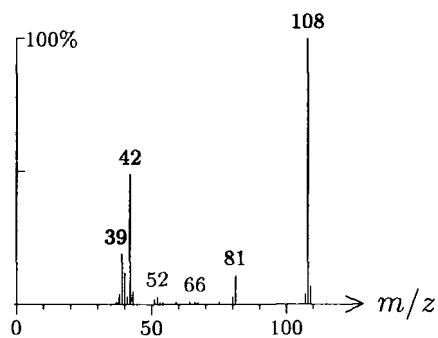
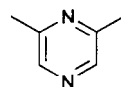
916 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> 108 1614 000123-32-0  
pyrazine, 2,5-dimethyl-



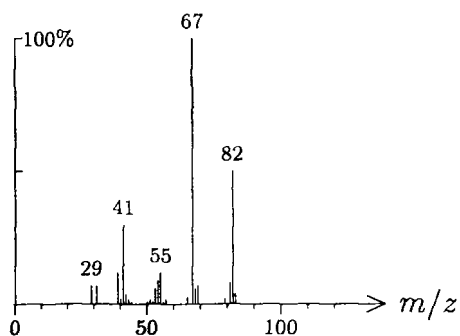
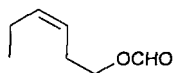
917 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 110 966 001192-62-7  
furan, 2-acetyl-



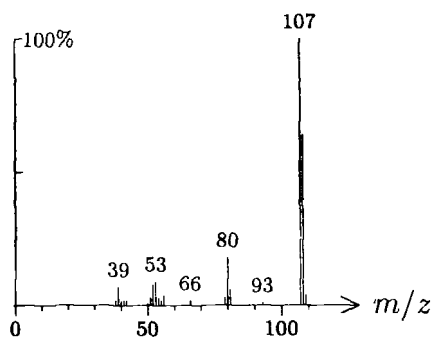
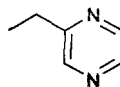
918 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> 108 1616 000108-50-9  
pyrazine, 2,6-dimethyl-



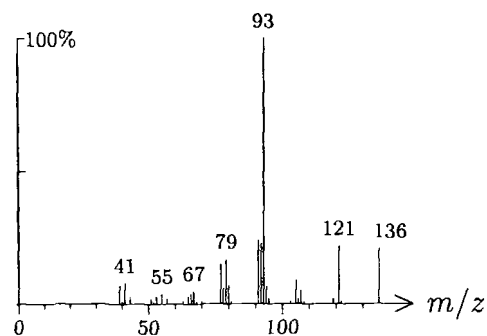
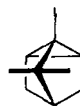
919  $C_7H_{12}O_2$  128 1259 033467-73-1  
hex-3-en-1-yl formate, (Z)-



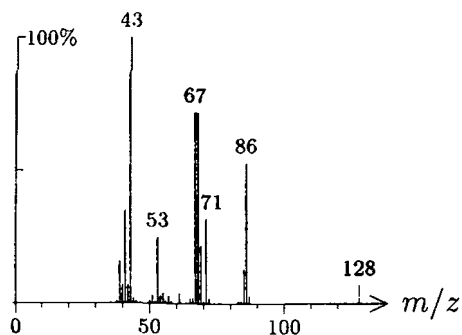
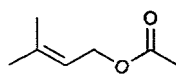
920  $C_6H_8N_2$  108 1615 013925-00-3  
pyrazine, ethyl-



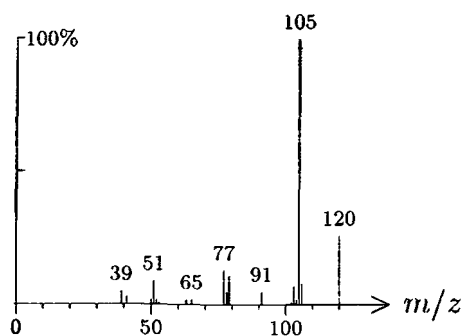
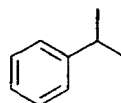
921  $C_{10}H_{16}$  136 32 000508-32-7  
tricyclene



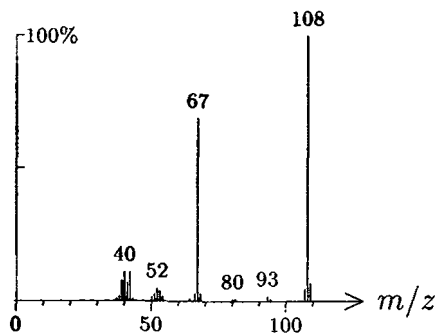
922 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 128 1083 001191-16-8  
prenyl acetate



923 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> 120 1649 000098-82-8  
cumene

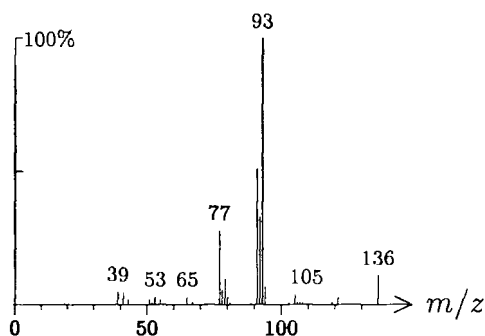
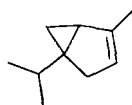


924 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> 108 1617 005910-89-4  
pyrazine, 2,3-dimethyl-

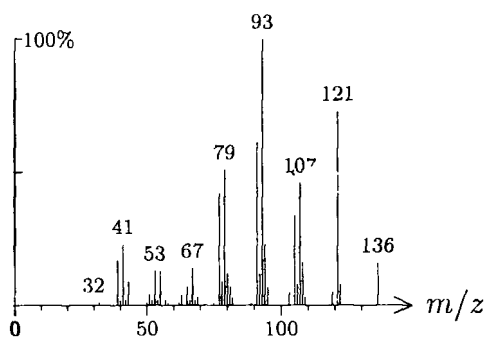
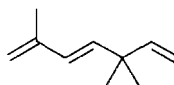




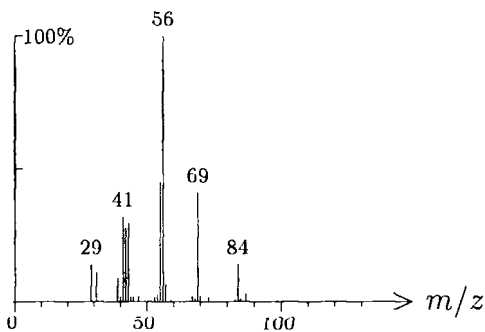
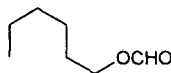
926 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 33 002867-05-2  
thujene, 3-



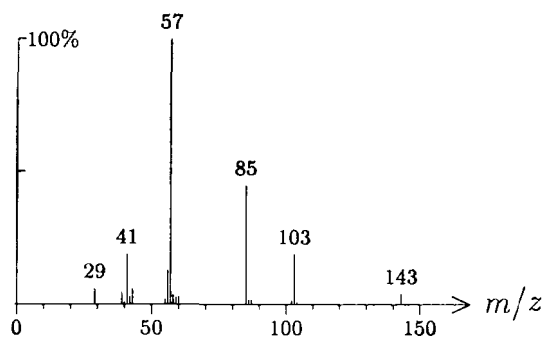
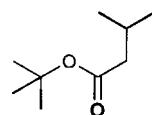
926 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 1364 018383-70-5  
artemisia triene



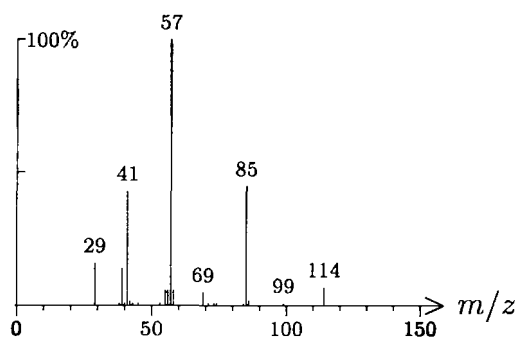
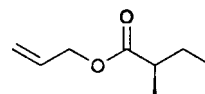
927 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 1258 000629-33-4  
hexyl formate, n-



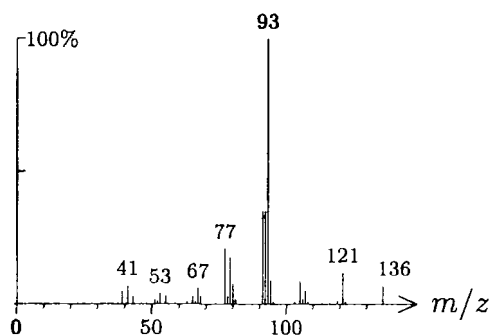
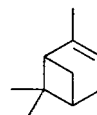
927 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 292  
butyl 3-methylbutanoate, *tert*-



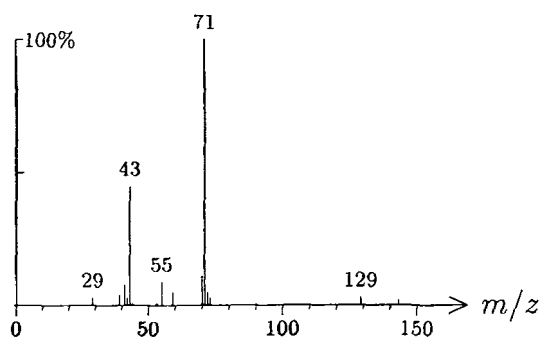
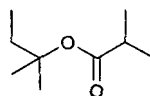
932 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 142 29  
allyl 2-methylbutanoate



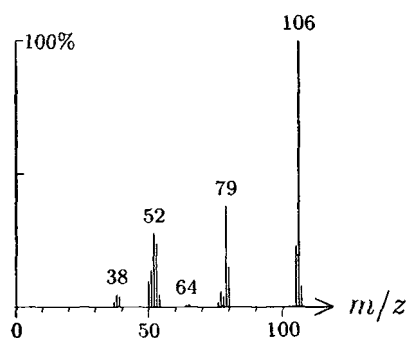
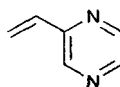
932 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 52 000080-56-8  
pinene,  $\alpha$ -



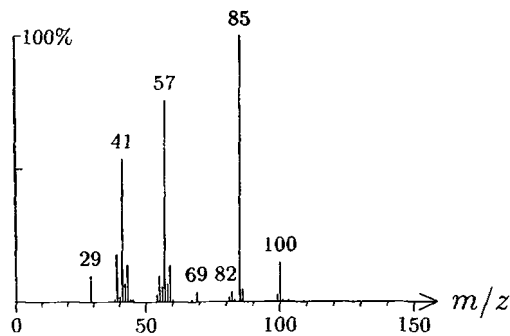
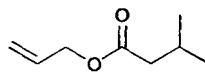
933  $C_9H_{18}O_2$  158 1245  
 pentyl isobutanoate, *tert*-



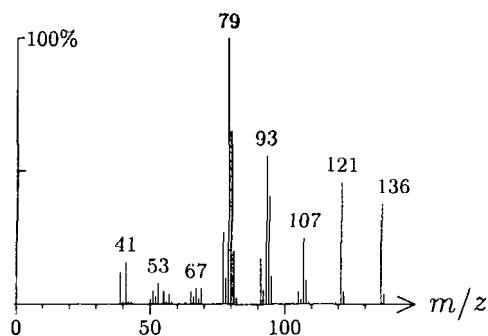
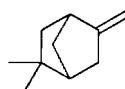
934  $C_6H_6N_2$  106 1618 004177-16-6  
 pyrazine, vinyl-



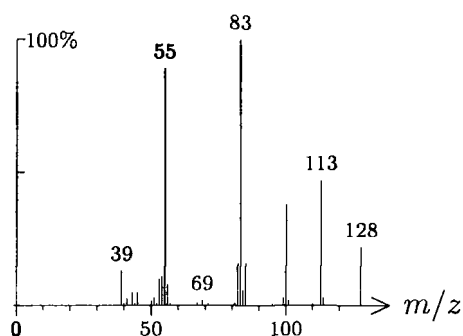
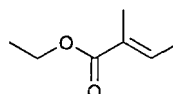
935  $C_8H_{14}O_2$  142 283 002835-39-4  
 allyl 3-methylbutanoate



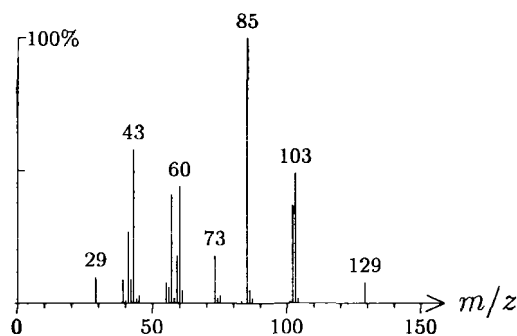
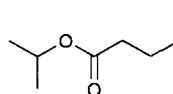
936 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 34  
fenchene,  $\beta$ -



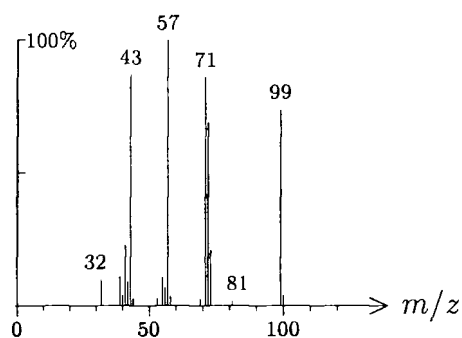
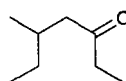
939 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 128 1548 005837-78-5  
ethyl tiglate



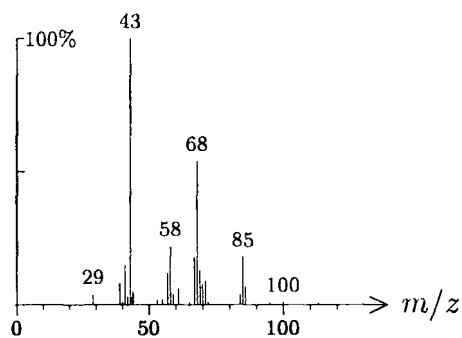
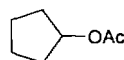
939 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 1283 018362-97-5  
propyl pentanoate, *iso*-



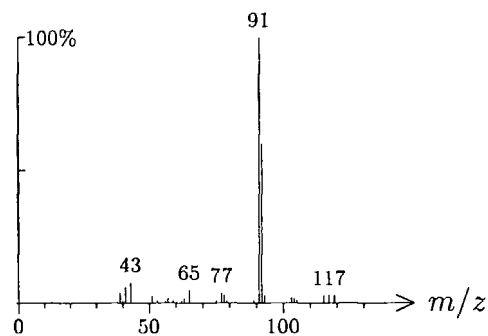
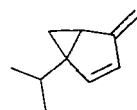
940 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O 128 1542 000541-85-5  
heptan-3-one, 5-methyl-



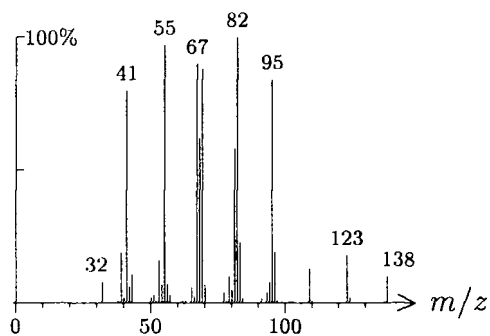
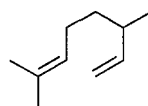
942 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 128 1231 000933-05-1  
cyclopentyl acetate



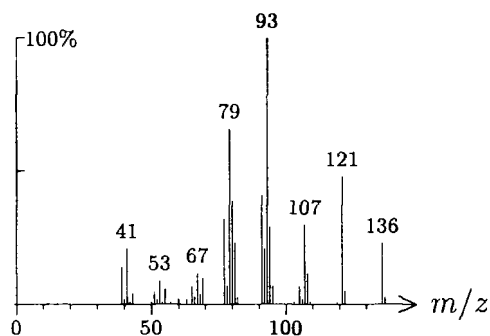
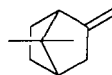
943 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 134 1576 036262-09-6  
thuja-2,4(10)-diene



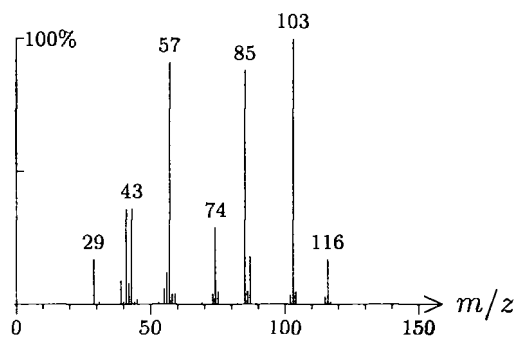
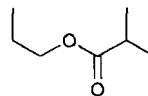
944 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> 138 53 002436-90-0  
citronellene,  $\beta$ -



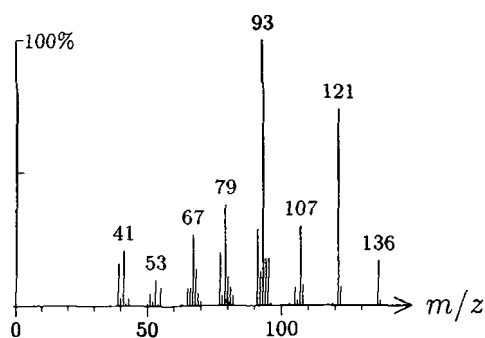
945 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 1165 000471-84-1  
fenchene,  $\alpha$ -



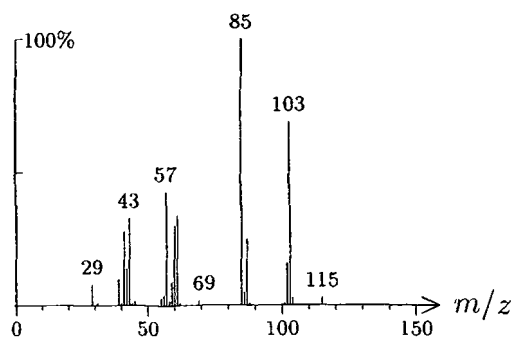
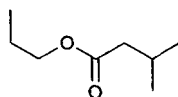
945 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 281 037064-20-3  
propyl 2-methylbutanoate,  $n$ -



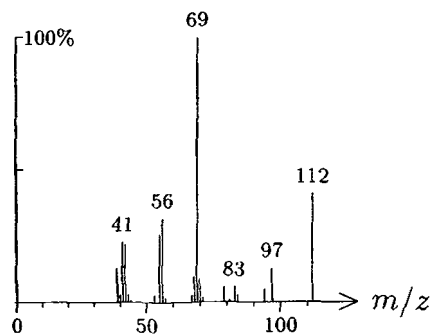
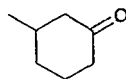
947 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 35 000079-92-5  
camphene



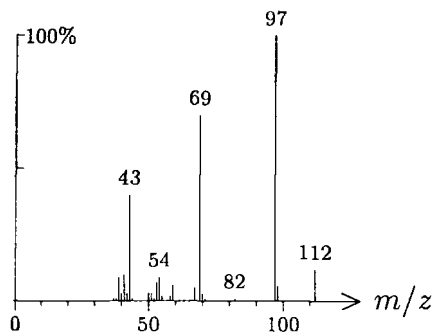
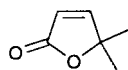
949 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 279 000557-00-6  
propyl 3-methylbutanoate, n-



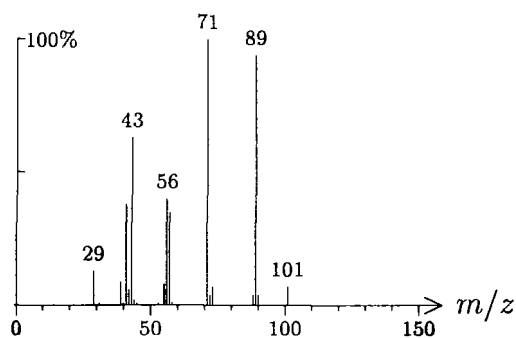
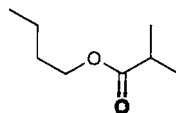
949 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O 112 311 013368-65-5  
cyclohexanone, 3-methyl-



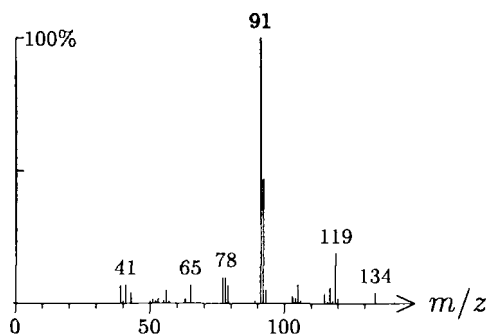
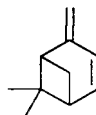
950 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 112 998 020019-64-1  
furanone, 5,5-dimethyl-2(5H)-



952 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 1244 000097-87-0  
butyl isobutanoate, n-

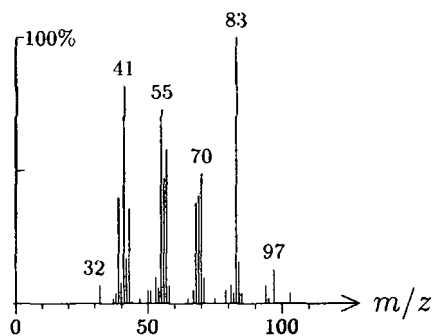
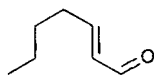


952 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 134 1188 004080-46-0  
verbenene

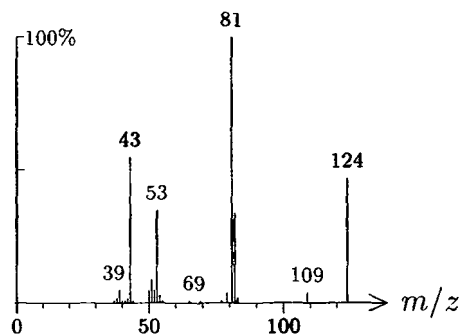
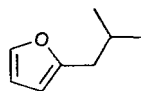




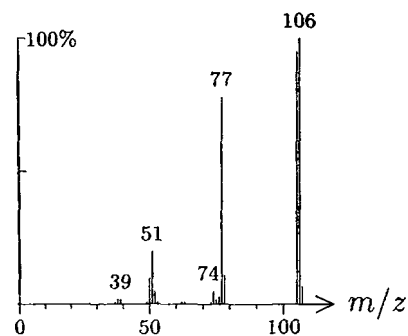
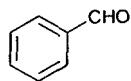
955 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O 112 321 018829-55-5  
hept-2-enal, (*E*)-



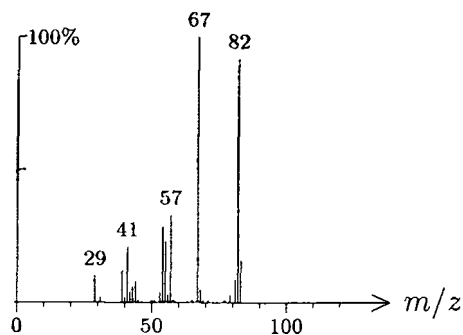
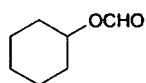
956 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O 124 1641  
furan, 2-(2-methylpropyl)-



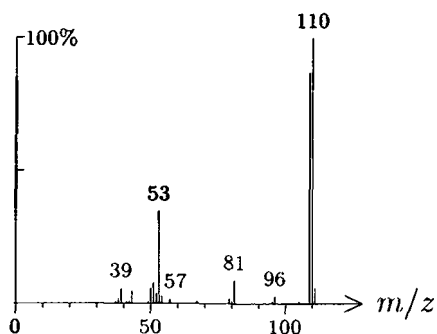
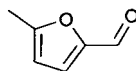
958 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O 106 54 000100-52-7  
benzaldehyde



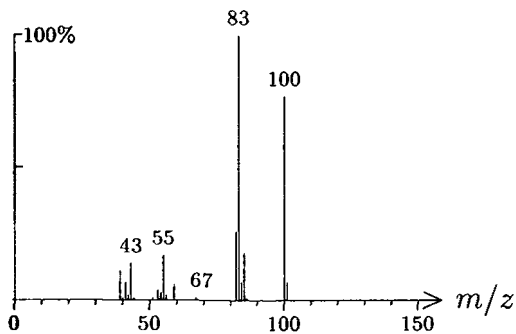
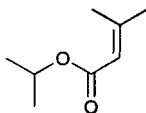
959 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 128 1257 004351-54-6  
cyclohexyl formate



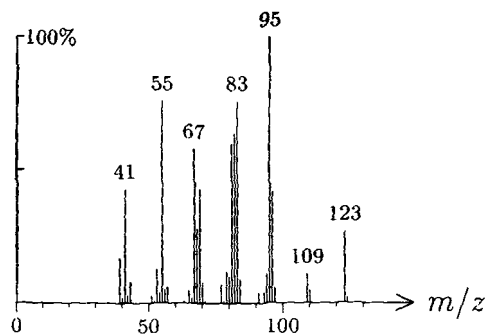
961 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 110 967 000620-02-0  
furfural, 5-methyl-



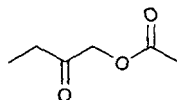
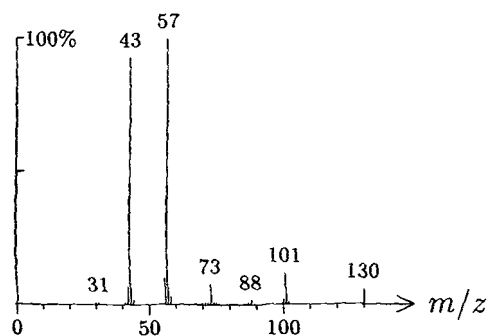
963 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 142 1558 025859-51-2  
propyl senecioate, *iso*-



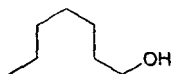
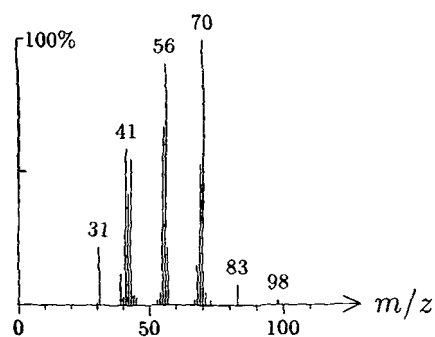
966 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> 138 728 010281-53-5  
 pinane, *trans*-



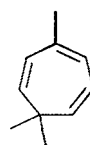
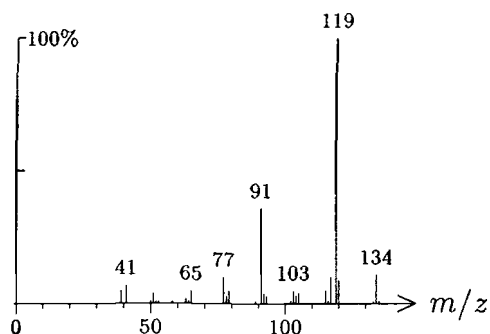
968 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 130 1619 001575-57-1  
 butan-2-one, 1-acetyloxy-



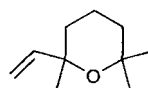
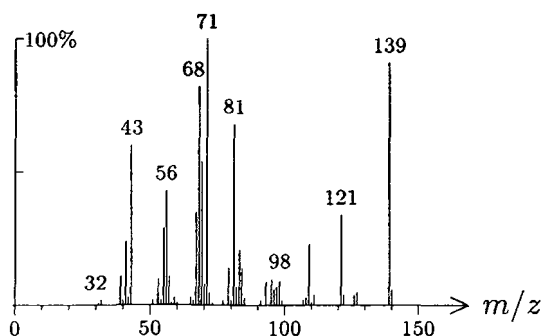
968 C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O 116 1209 000111-70-6  
 heptanol, *n*-



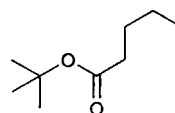
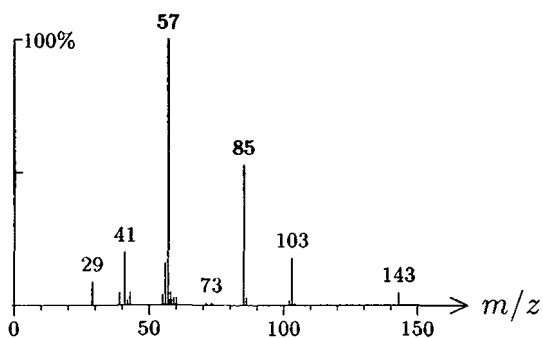
970  $C_{10}H_{14}$  134 770 003479-89-8  
cyclohepta-1,3,5-triene, 3,7,7-trimethyl-



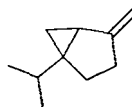
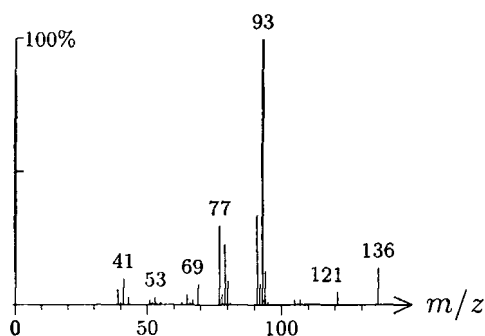
971  $C_{10}H_{18}O$  154 1358 007392-19-0  
pyran, 2H-, 2-ethenyltetrahydro-2,6,6-trimethyl-



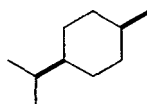
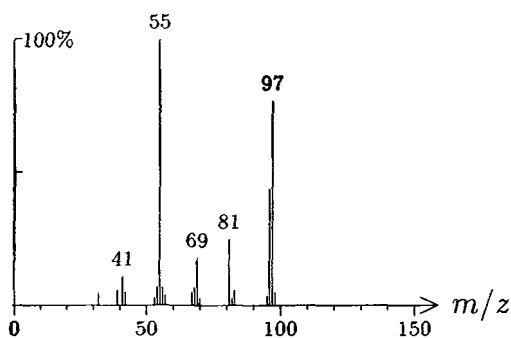
972  $C_9H_{18}O_2$  158 1282 023361-78-6  
butyl pentanoate, *tert*-



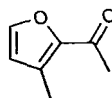
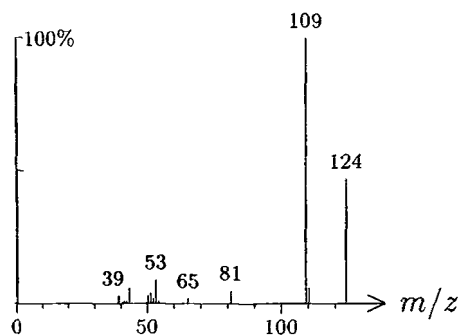
973  $C_{10}H_{16}$  136 310 003387-41-5  
sabinene



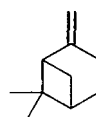
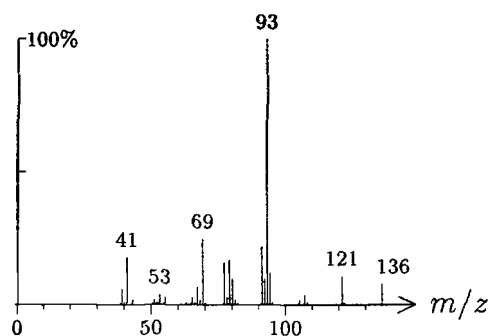
973  $C_{10}H_{20}$  140 1146  
menthane, *cis-para*-



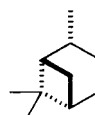
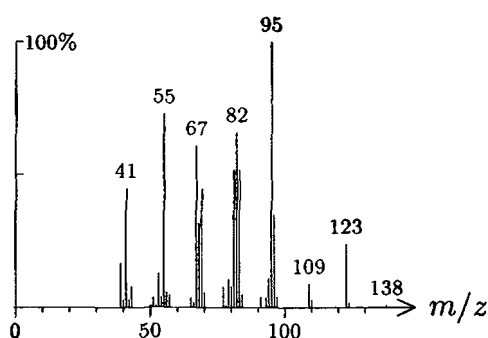
975  $C_7H_8O_2$  124 1091  
furan, 2-acetyl-3-methyl-



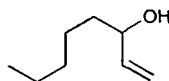
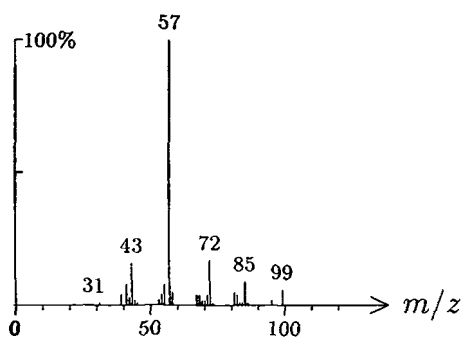
975  $C_{10}H_{16}$  136 55 000127-91-3  
pinene,  $\beta$ -



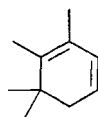
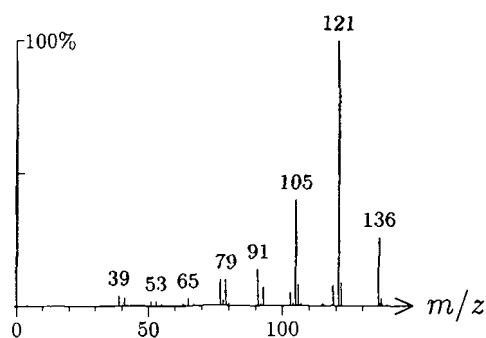
978  $C_{10}H_{18}$  138 727 004755-33-3  
pinane, *cis*-



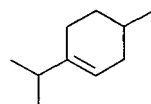
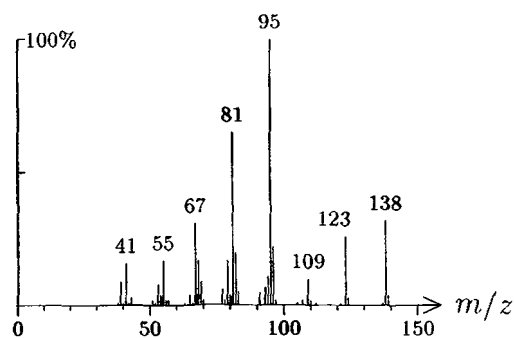
979  $C_8H_{16}O$  128 309 003391-86-4  
oct-1-en-3-ol



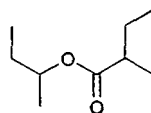
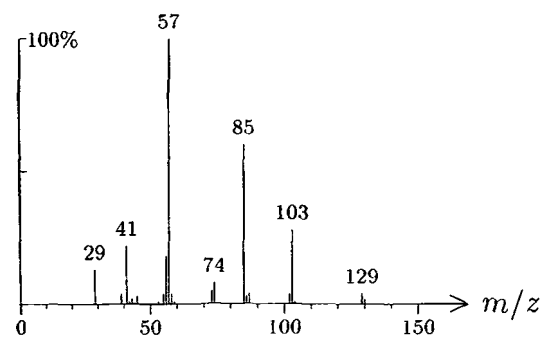
982  $C_{10}H_{16}$  136 1647 000514-96-5  
 pyronene,  $\beta$ -



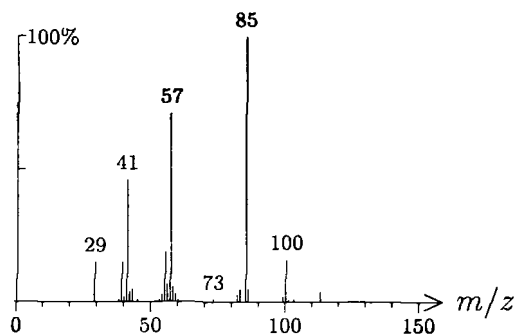
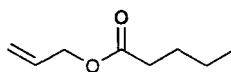
983  $C_{10}H_{18}$  138 206 000500-00-5  
 menthene, 3-, *para*-



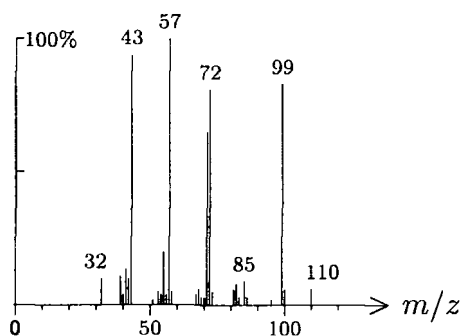
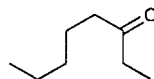
984  $C_9H_{18}O_2$  158 277 000869-08-9  
 butyl 2-methylbutanoate, 2-



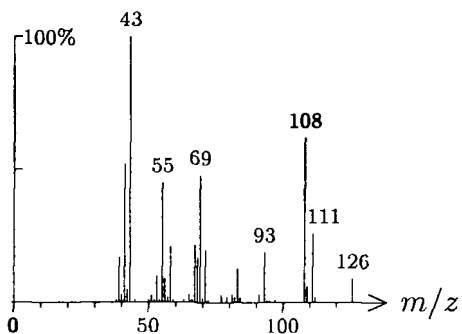
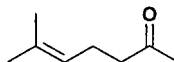
984 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 142 1281 006321-45-5  
allyl pentanoate



987 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O 128 308 000106-68-3  
octan-3-one

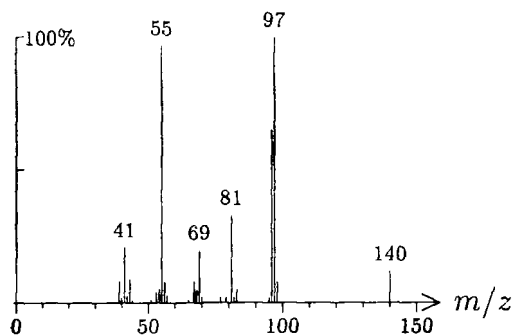
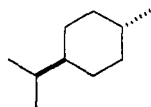


987 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O 126 519 000110-93-0  
hept-5-en-2-one, 6-methyl-

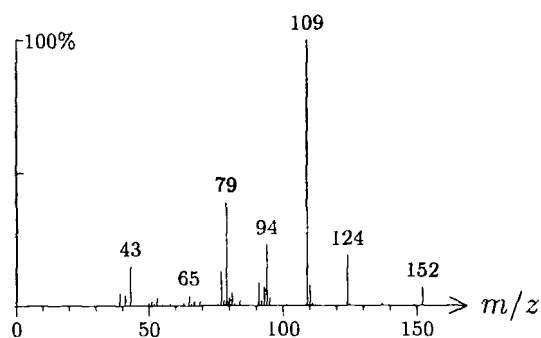
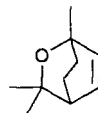




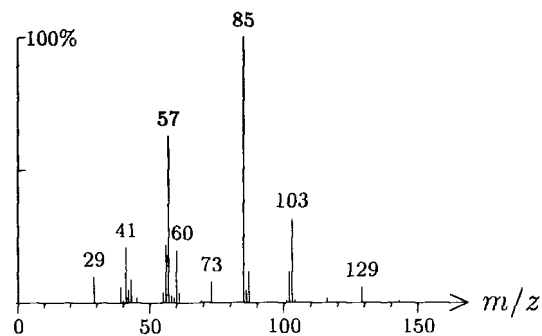
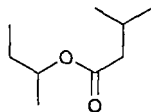
989 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> 140 1607 001678-82-6  
 menthane, *trans-para*-



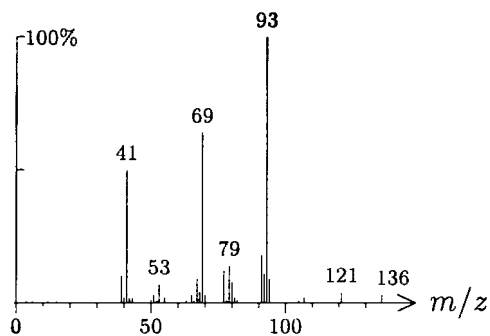
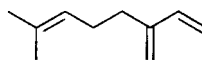
990 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1369 066113-06-2  
 cineol, 1,8-, 2,3-dehydro-



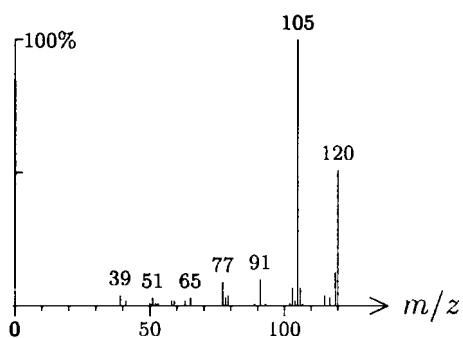
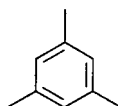
990 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 255  
 butyl 3-methylbutanoate, 2-



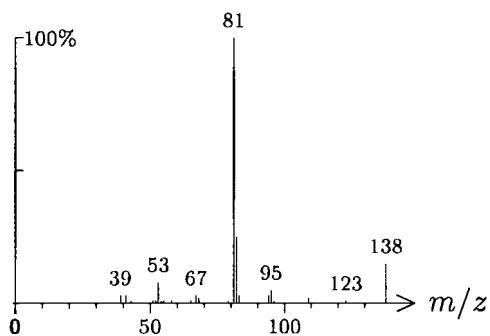
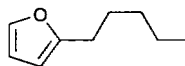
991 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 307 000123-35-3  
myrcene,  $\beta$ -



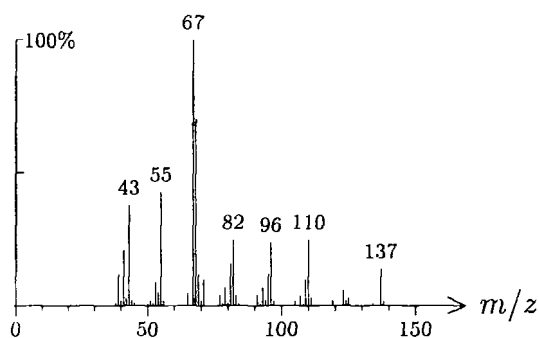
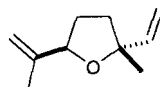
992 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> 120 626 000108-67-8  
mesitylene



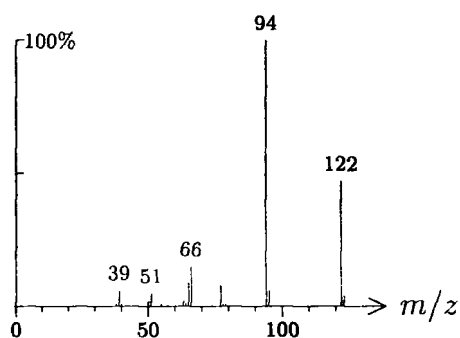
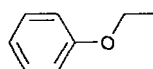
992 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 322 003777-69-3  
furan, 2-pentyl



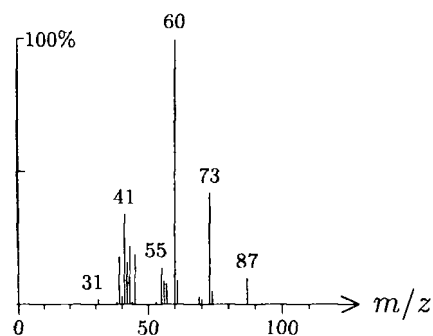
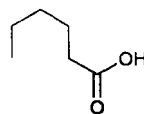
993 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 655 054750-70-8  
herboxide, *trans*-



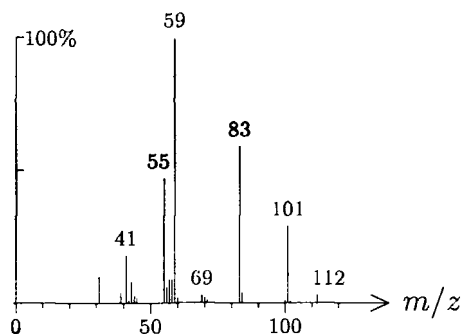
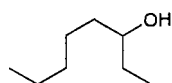
993 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O 122 821 000103-73-1  
phenetole



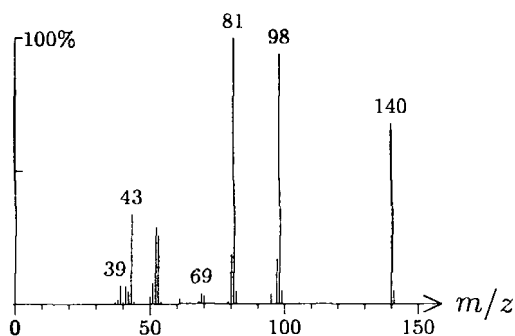
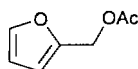
995 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 116 1518 000142-62-1  
hexanoic acid



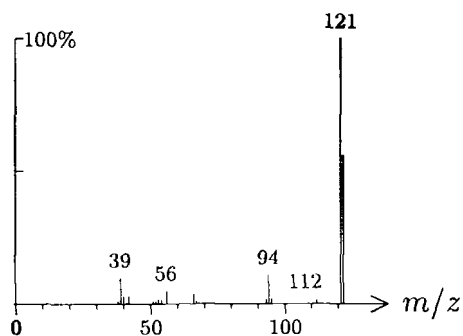
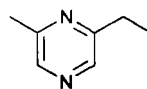
996 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O 130 306 000589-98-0  
octan-3-ol

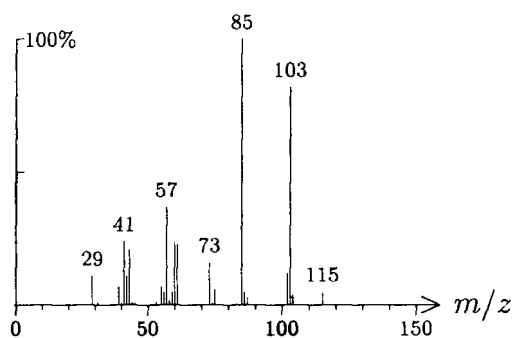
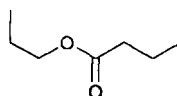


996 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 140 96 000623-17-6  
furfuryl acetate

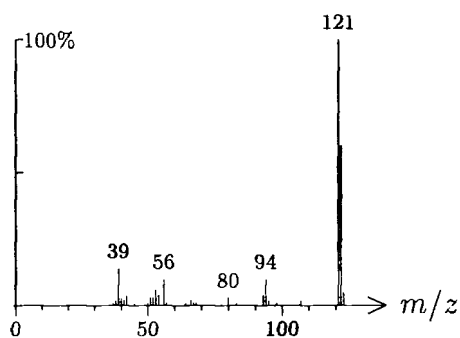
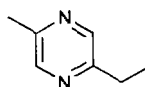


997 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> 122 1620 013925-03-6  
pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-

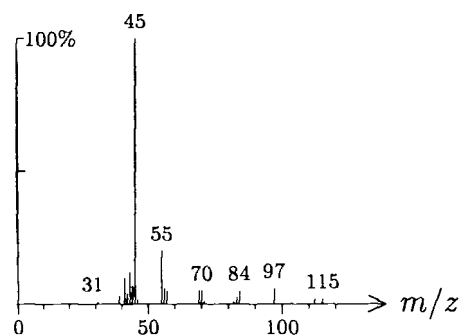
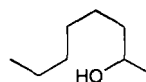


998 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 1280 000141-06-0propyl pentanoate, *n*-999 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> 122 1622 013360-64-0

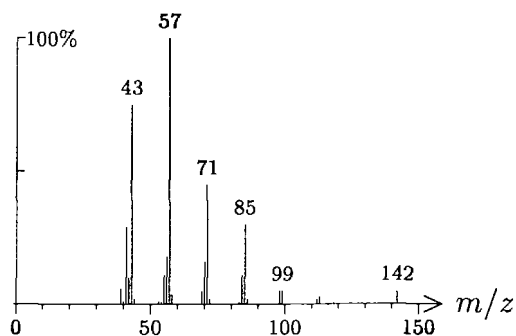
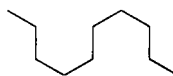
pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-

1000 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O 130 1208 005978-70-1

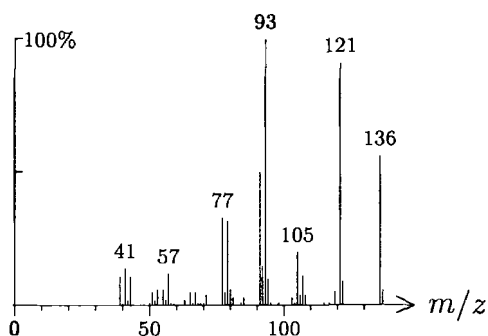
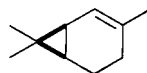
octan-2-ol



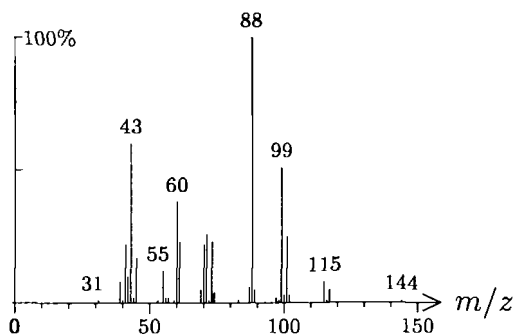
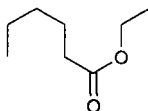
1000 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 142 740 000124-18-5  
decane, *n*-



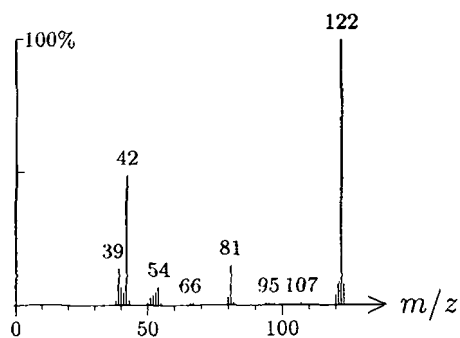
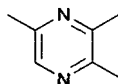
1000 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 36 000554-61-0  
carene, 2-



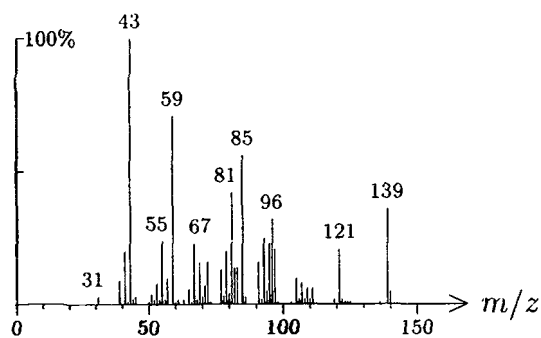
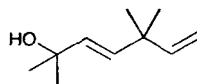
1001 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 1516 000123-66-0  
ethyl hexanoate



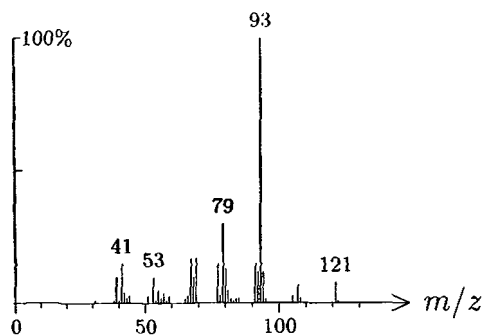
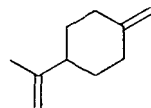
1001 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> 122 1621 014667-55-1  
pyrazine, trimethyl-



1001 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 349 026127-98-0  
yomogi alcohol

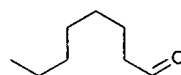
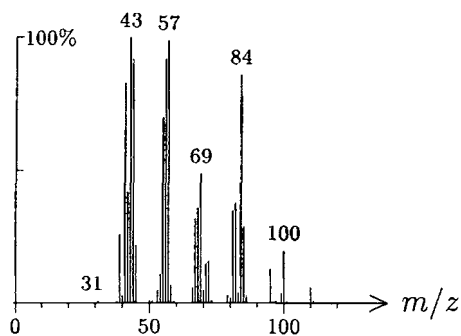


1003 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 305 000499-97-8  
limonene, pseudo-

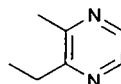
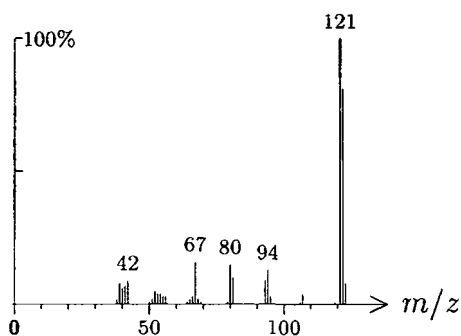


1003 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O 128 323 000124-13-0

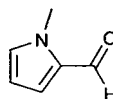
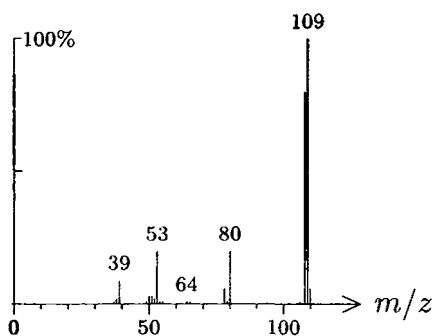
octanal

1003 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> 122 1623 015707-23-0

pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-

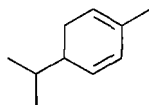
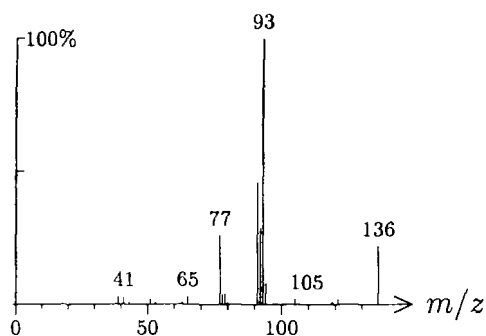
1004 C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO 109 1624 001192-58-1

pyrrole, 2-formyl-1-methyl-

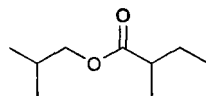
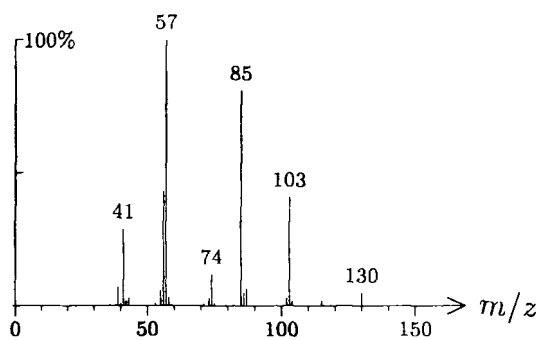




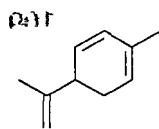
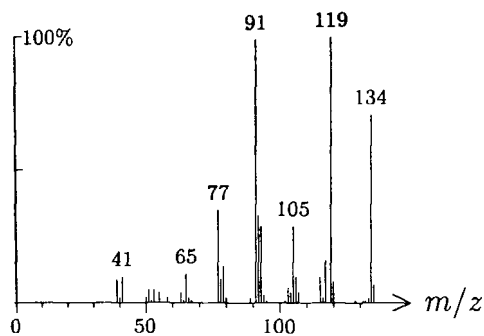
1004 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 342 004221-98-1  
phellandrene,  $\alpha$ -



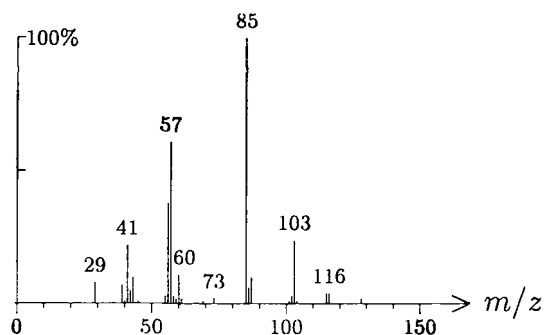
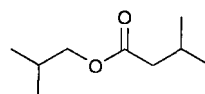
1004 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 527 002445-67-2  
butyl 2-methylbutanoate, *iso*-



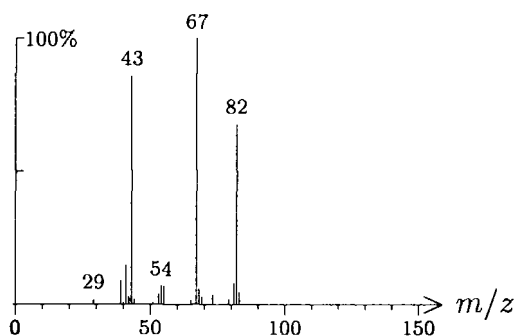
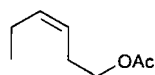
1005 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 134 387  
mentha-1,5,8-triene



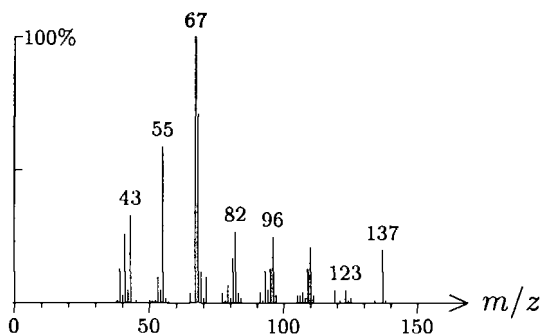
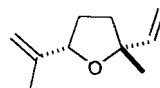
1007 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 244 000589-59-3  
butyl 3-methylbutanoate, *iso*-



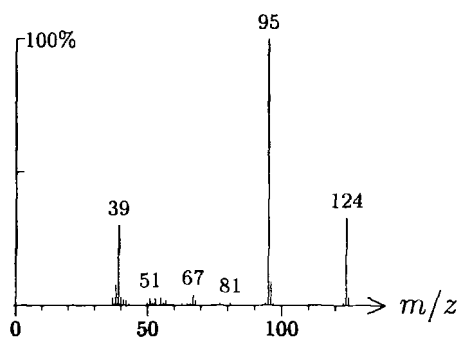
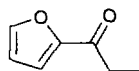
1007 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 142 1230 003681-71-8  
hex-3-en-1-yl acetate, (*Z*)-



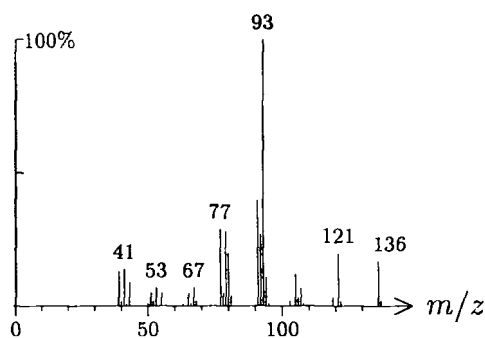
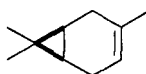
1008 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 656 054750-69-5  
herboxide, *cis*-



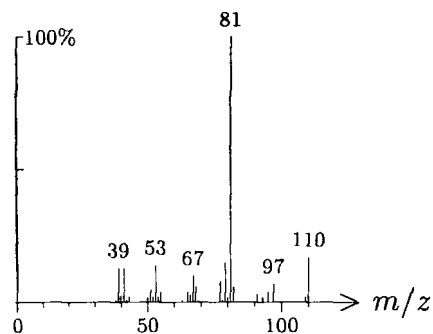
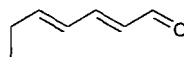
1008 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 124 1625 003194-15-8  
ethyl 2-furyl ketone



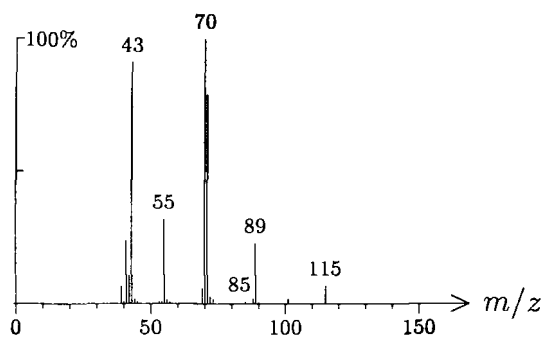
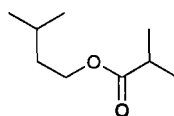
1010 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 37 013466-78-9  
carene, 3-



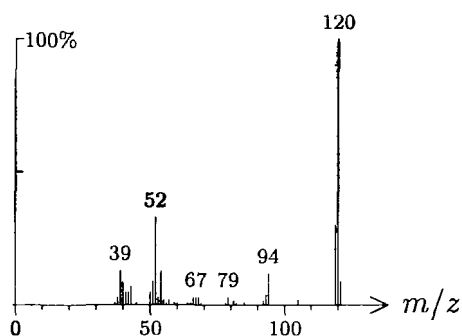
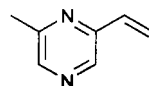
1010 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O 110 1486 004313-03-5  
hepta-2,4-dienal, (E,E)-



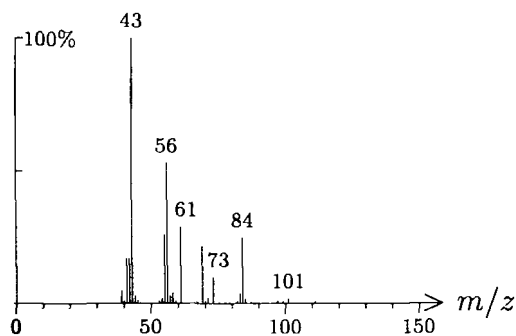
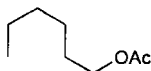
1013 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 628 002050-01-3  
butyl isobutanoate, 3-methyl-



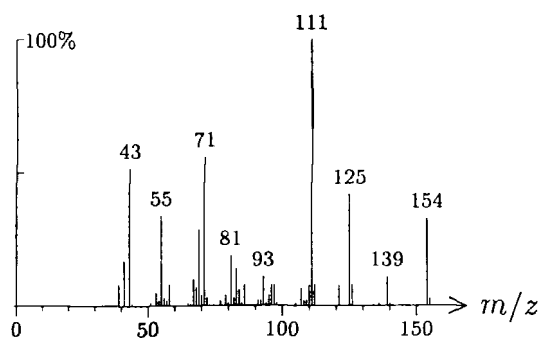
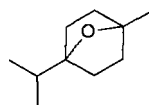
1014 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> 120 1626 013925-09-2  
pyrazine, 2-methyl-6-vinyl-



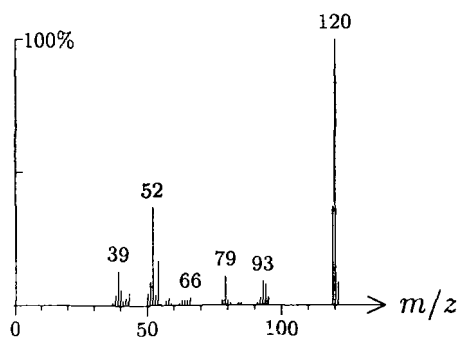
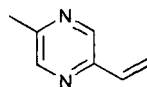
1014 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 1172 000142-92-7  
hexyl acetate, n-



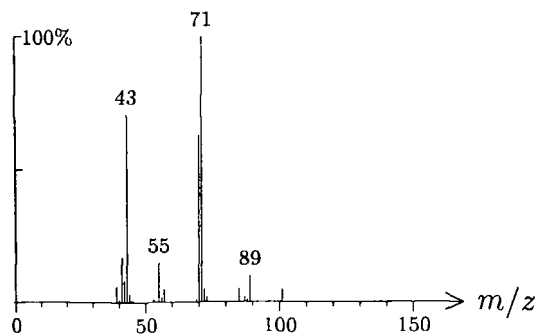
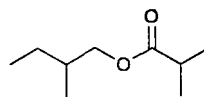
1015 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 38 000470-67-7  
 cineol, 1,4-



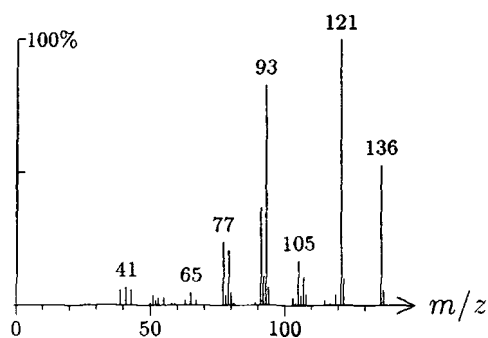
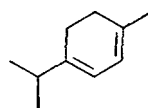
1017 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> 120 1627 013925-08-1  
 pyrazine, 2-methyl-5-vinyl-



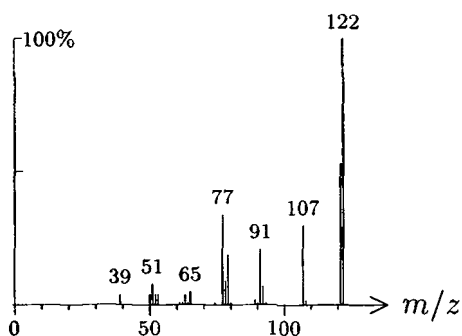
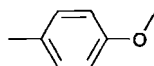
1017 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 473 002445-69-4  
 butyl isobutanoate, 2-methyl-



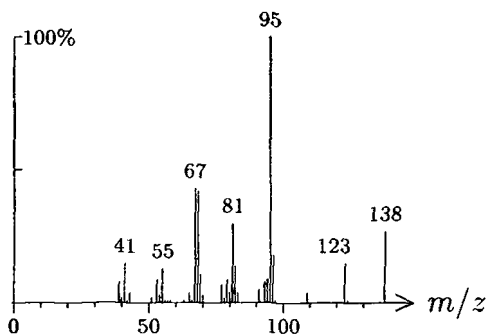
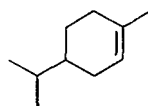
1017 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 343 000099-86-5  
terpinene,  $\alpha$ -



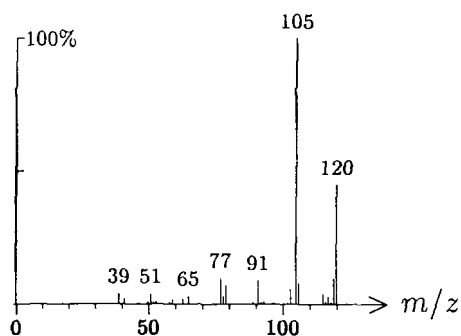
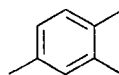
1020 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O 122 1130 000104-93-8  
anisole, *para*-methyl-



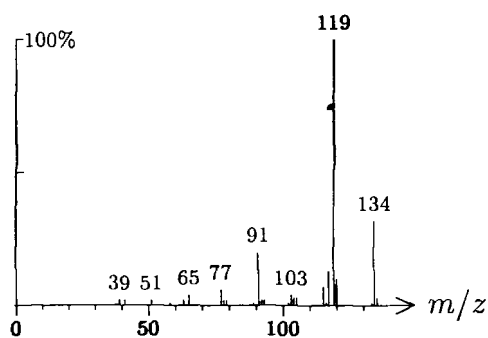
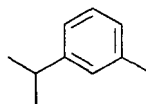
1020 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> 138 729 005502-88-5  
menth-1-ene, *para*-



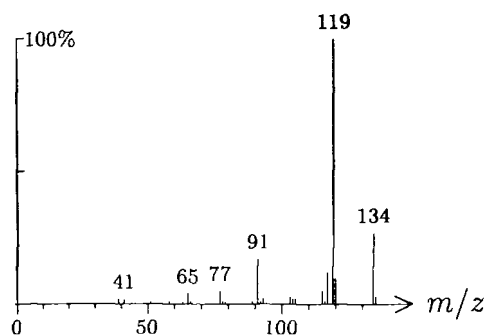
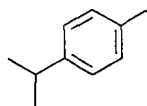
1021 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> 120 627 000095-63-6  
pseudocumene



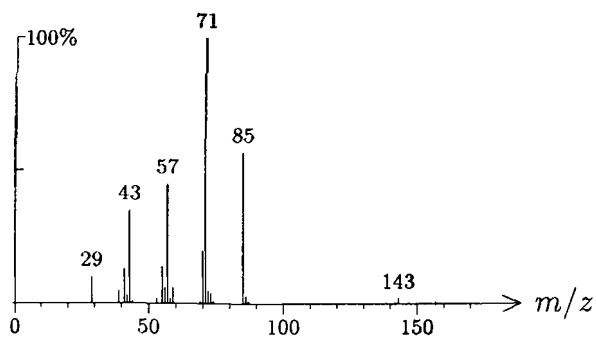
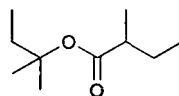
1022 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 134 768 000535-77-3  
cymene, *meta*-



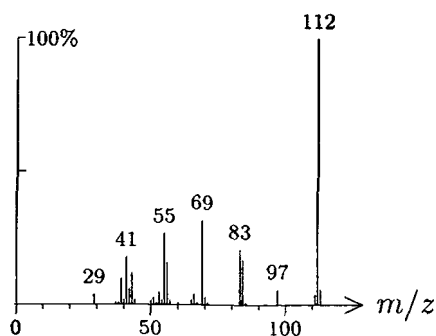
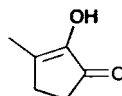
1024 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 134 56 000099-87-6  
cymene, *para*-



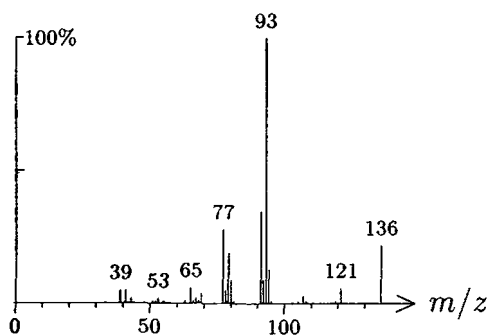
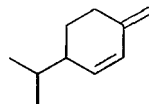
1025 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 224  
pentyl 2-methylbutanoate, *tert*-



1026 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 112 1443 000080-71-7  
corylone

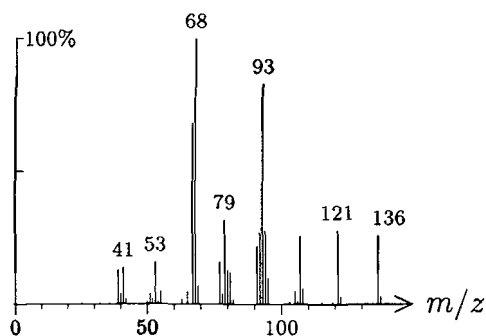
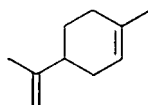


1028 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 536 000555-10-2  
phellandrene,  $\beta$ -

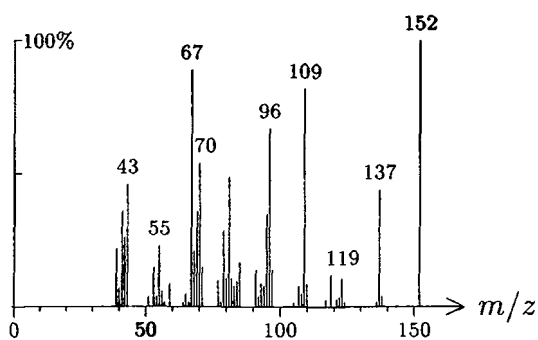
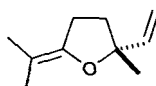




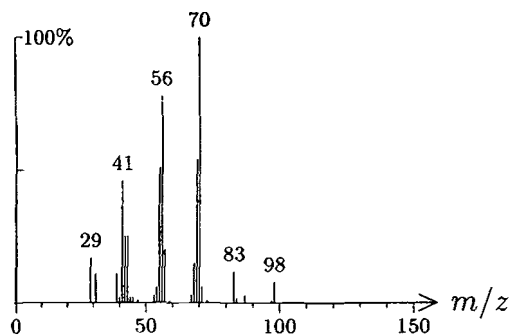
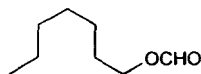
1028 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 207 005989-27-5  
limonene



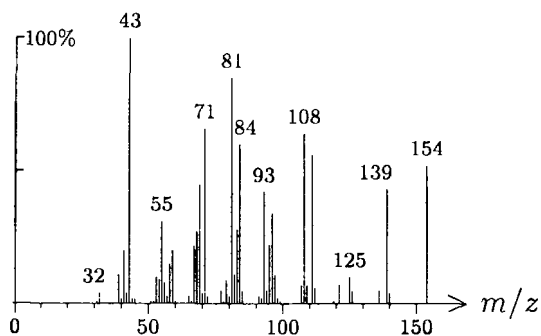
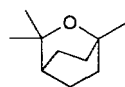
1029 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 658  
herboxide, *iso*-



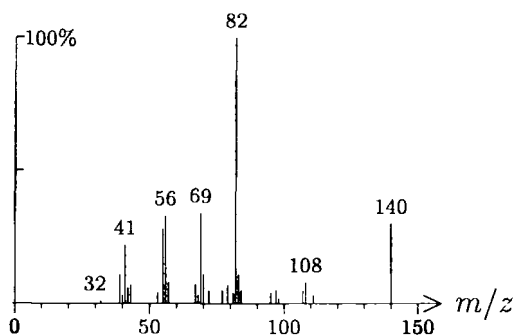
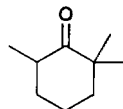
1029 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 144 1256 000112-23-2  
heptyl formate, *n*-



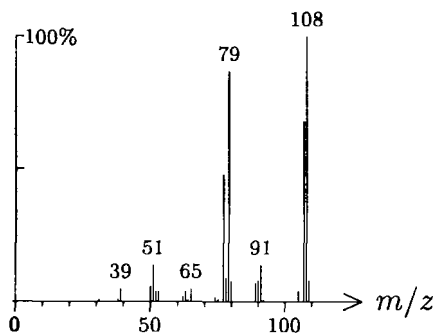
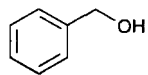
1031 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 57 000470-82-6  
cineol, 1,8-



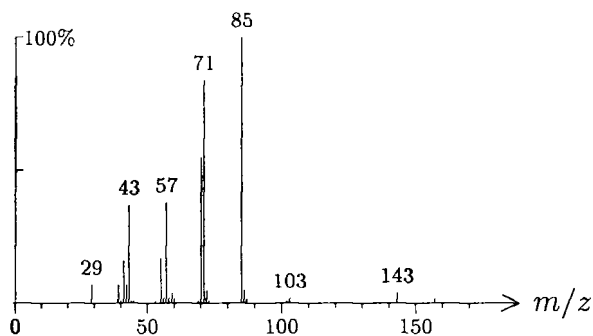
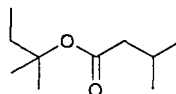
1033 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 140 1487 002408-37-9  
cyclohexanone, 2,6,6-trimethyl-



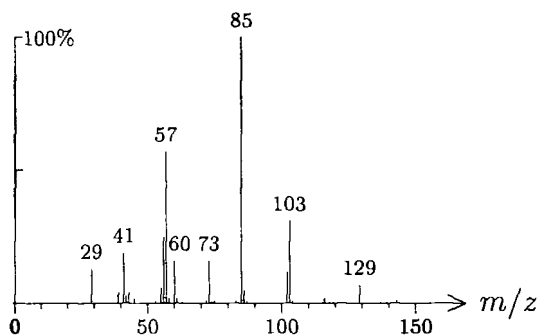
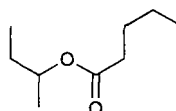
1033 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O 108 58 000100-51-6  
benzyl alcohol



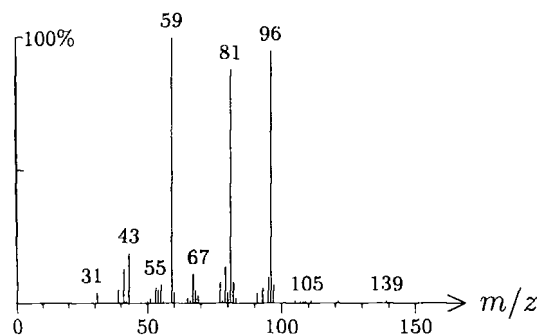
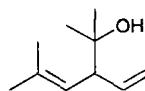
1034 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 18  
pentyl 3-methylbutanoate, *tert*-



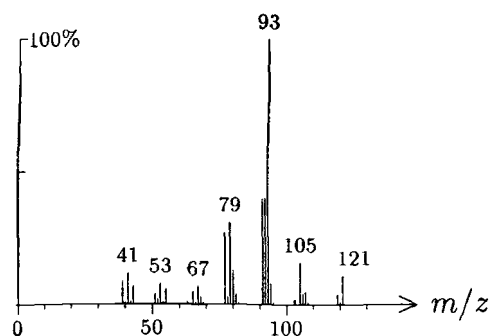
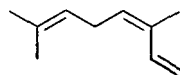
1035 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 1279 023361-72-4  
butyl pentanoate, 2-



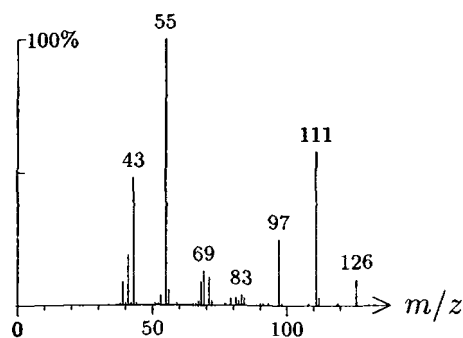
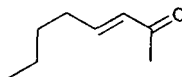
1037 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 350 021149-19-9  
santolina alcohol



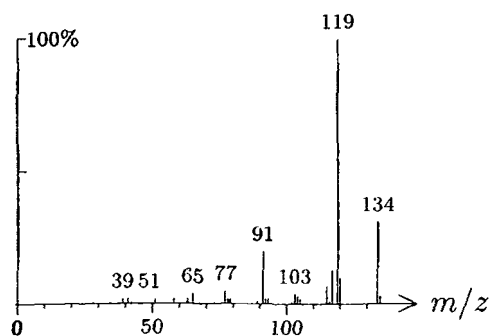
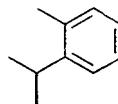
1038 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 304 003338-55-4  
ocimene, *cis*-,  $\beta$ -



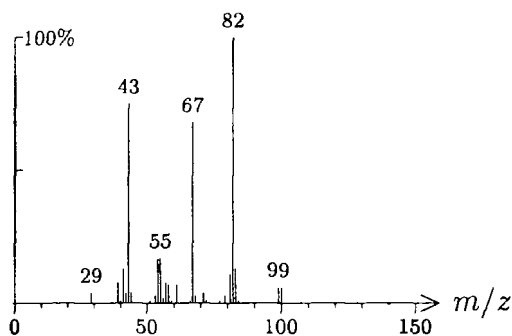
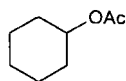
1039 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O 126 324 001669-44-9  
oct-3-en-2-one, (*E*)-



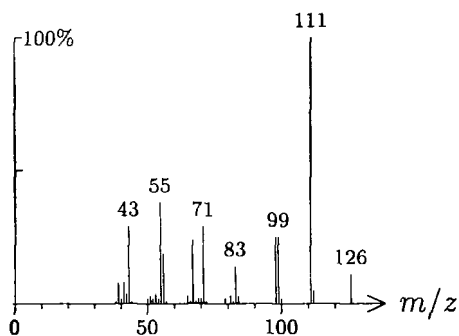
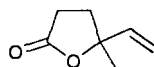
1039 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 134 769 000527-84-4  
cymene, *ortho*-



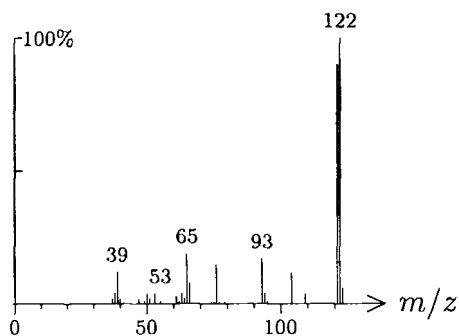
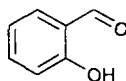
1040 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 142 1229 000622-45-7  
cyclohexyl acetate



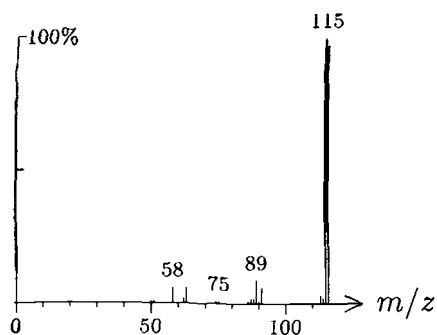
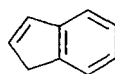
1040 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 126 659 001073-11-6  
lavender lactone



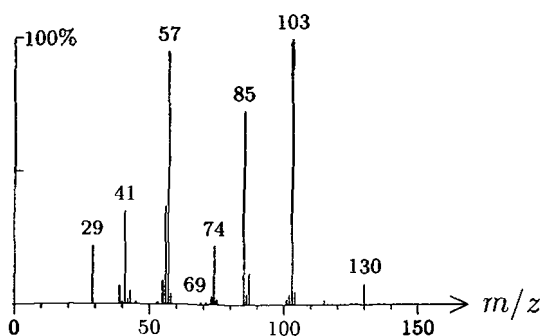
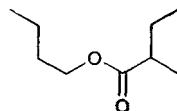
1041 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 122 968 000090-02-8  
salicylaldehyde



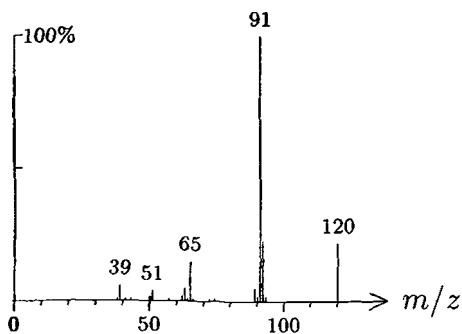
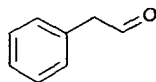
1042 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub> 116 969 000095-13-6  
indene



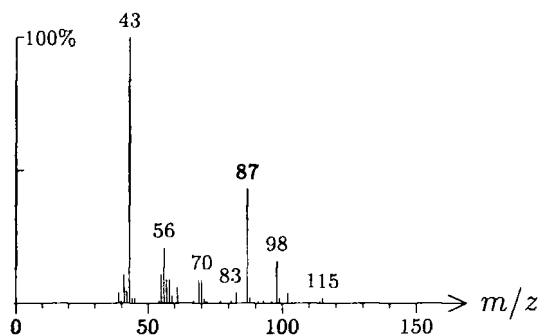
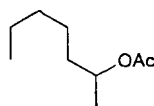
1042 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 15 015706-73-7  
butyl 2-methylbutanoate, *n*-



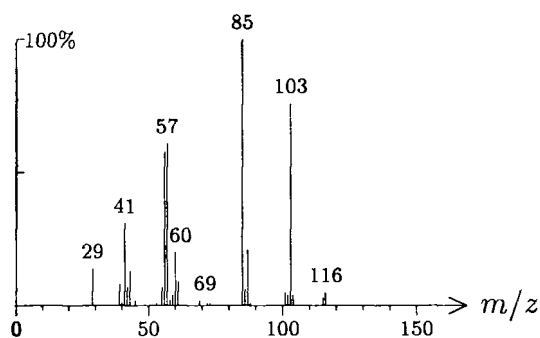
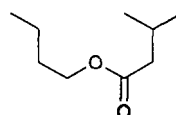
1042 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O 120 1488 000122-78-1  
phenylacetaldehyde



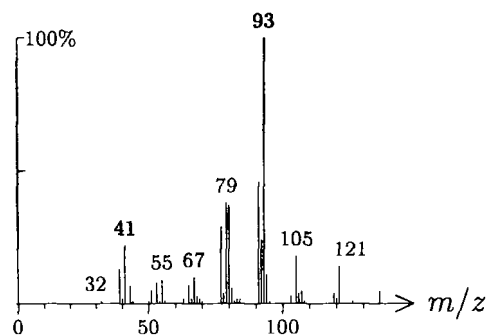
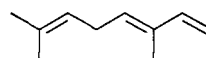
1043  $C_9H_{18}O_2$  158 1530 005921-82-4  
heptyl acetate, 2-



1047  $C_9H_{18}O_2$  158 1153 000109-19-3  
butyl 3-methylbutanoate, *n*-

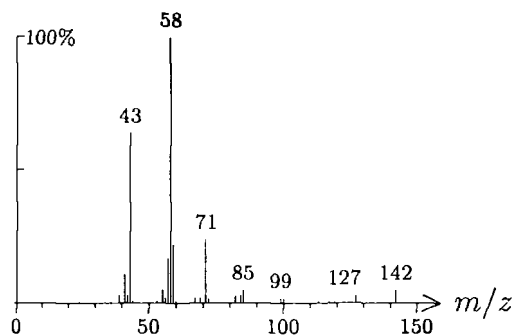
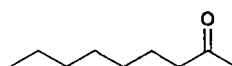
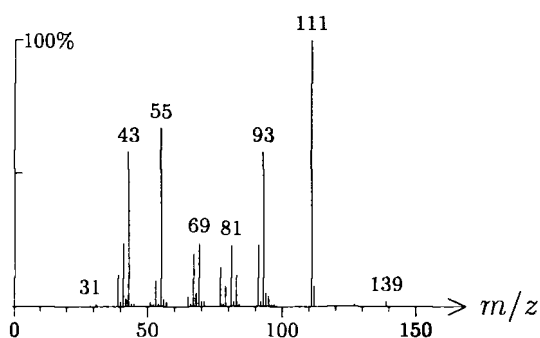
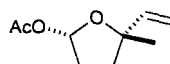
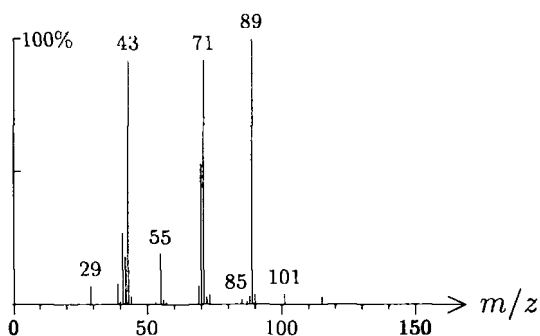
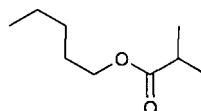


1048  $C_{10}H_{16}$  136 303 003779-61-1  
ocimene, *trans*- $\beta$ -



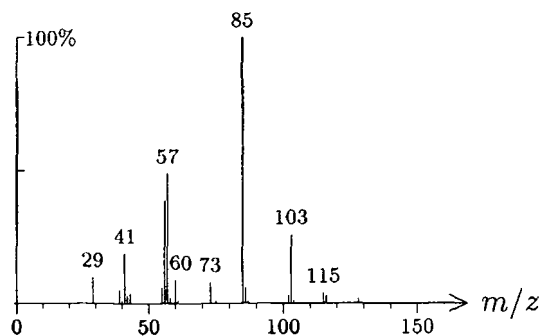
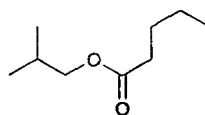
1048 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O 142 521 000821-55-6

nonan-2-one

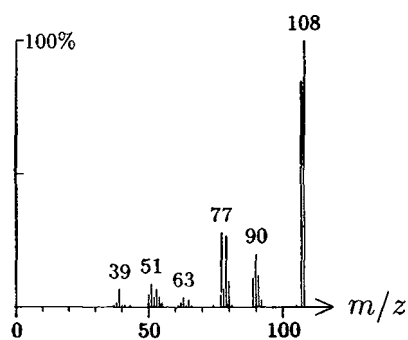
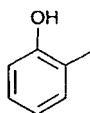
1051 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 154 940 056469-37-5arbusculone, *cis*-1051 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 1243 002445-72-9pentyl isobutanoate, *n*-



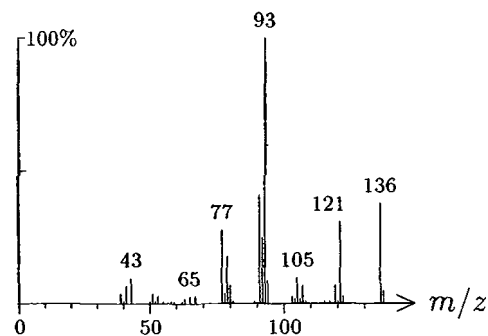
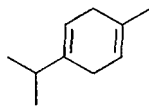
1054 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 1278 010588-10-0  
butyl pentanoate, *iso*-



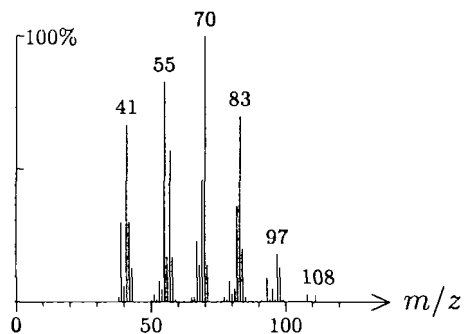
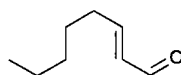
1055 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O 108 970 000095-48-7  
cresol, *ortho*-



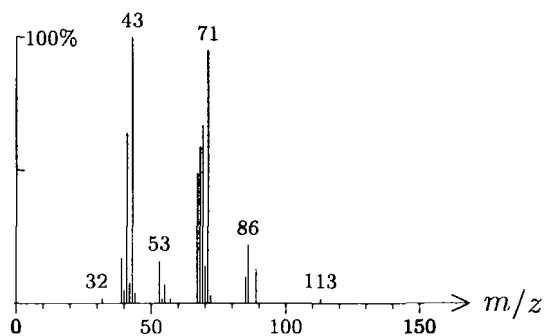
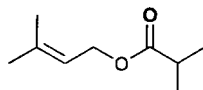
1058 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 39 000099-85-4  
terpinene,  $\gamma$ -



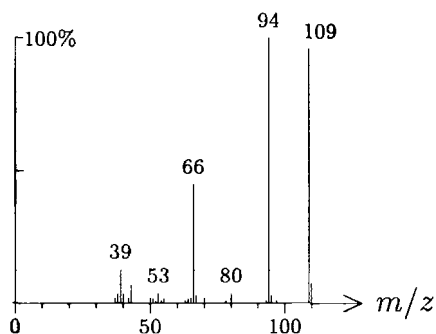
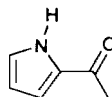
1058 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O 126 325 002548-87-0  
oct-2-enal, (*E*)-



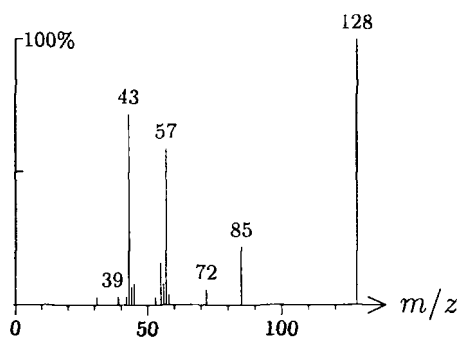
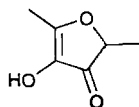
1058 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 156 1084 076649-23-5  
prenyl isobutanoate



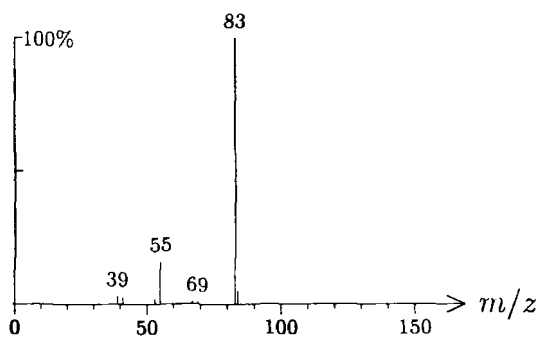
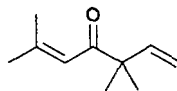
1060 C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO 109 1628 001072-83-9  
pyrrole, 2-acetyl-



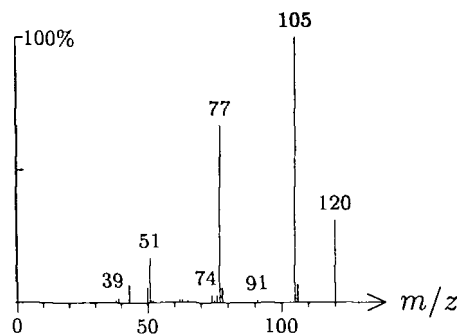
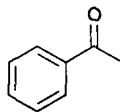
1061 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 128 580 003658-77-3  
furaneol



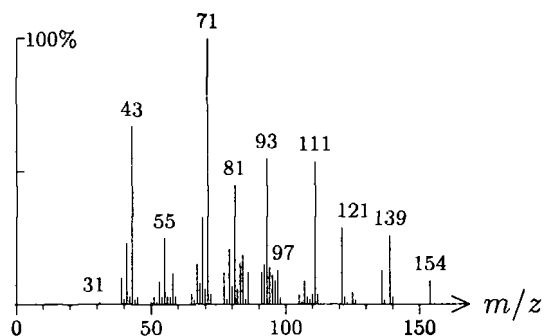
1062 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 351 000546-49-6  
artemisia ketone



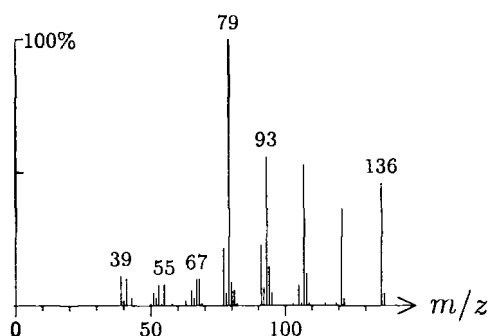
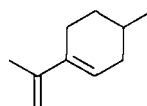
1064 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O 120 1092 000098-86-2  
acetophenone



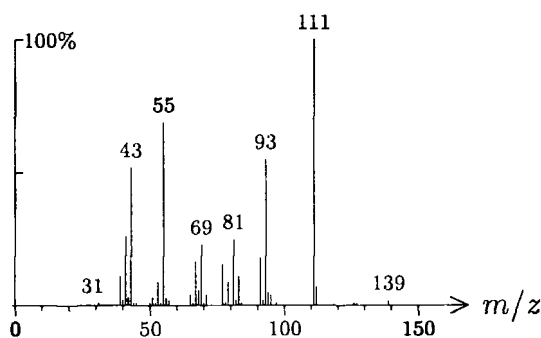
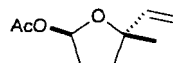
1066 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 40 015826-82-1  
sabinene hydrate, *trans*-



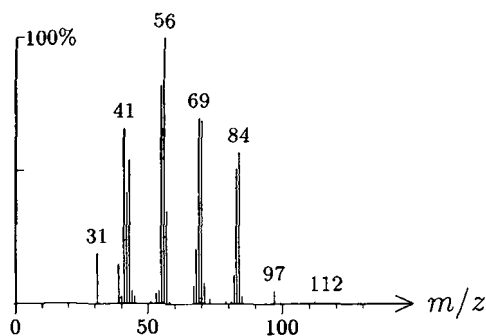
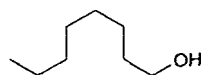
1070 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 302 000586-67-4  
mentha-3,8-diene, *para*-



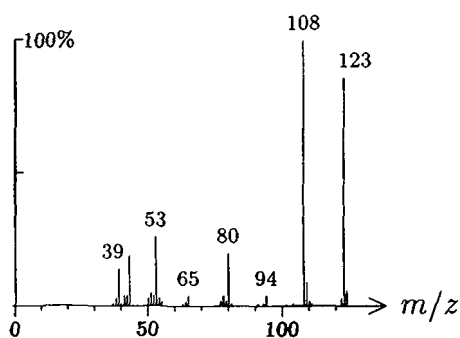
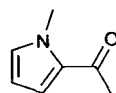
1070 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 154 941 056469-36-4  
arbusculone, *trans*-



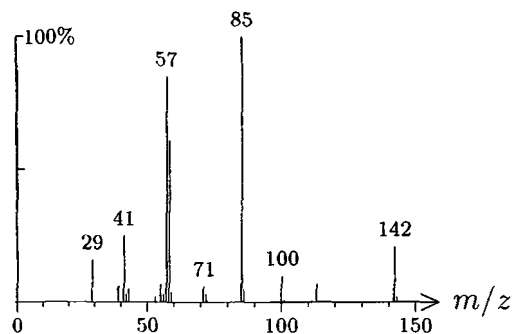
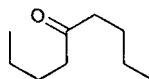
1070 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O 130 465 000111-87-5  
 octanol, *n*-



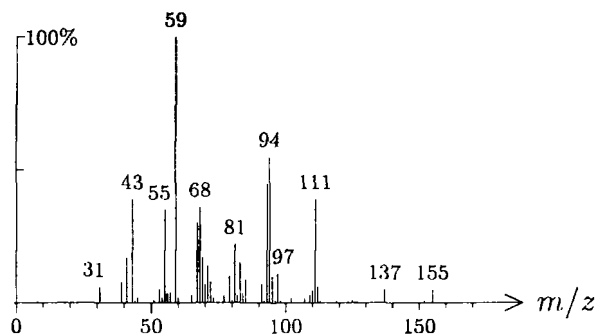
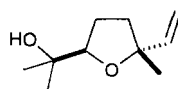
1073 C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO 123 1629 000932-16-1  
 pyrrole, 2-acetyl-1-methyl-



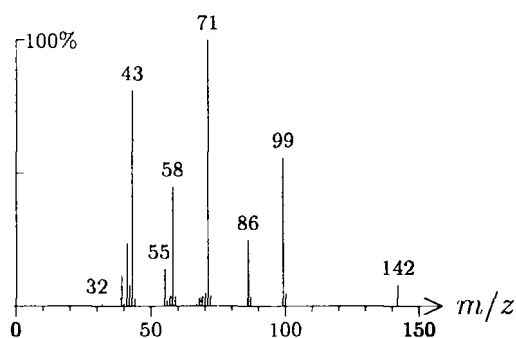
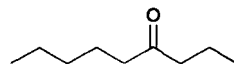
1073 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O 142 1286 000502-56-7  
 nonan-5-one



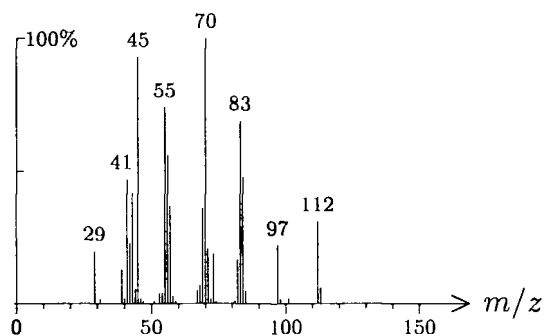
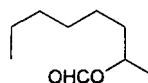
1073 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 660 034995-77-2  
furanolinalool oxide, *trans*-



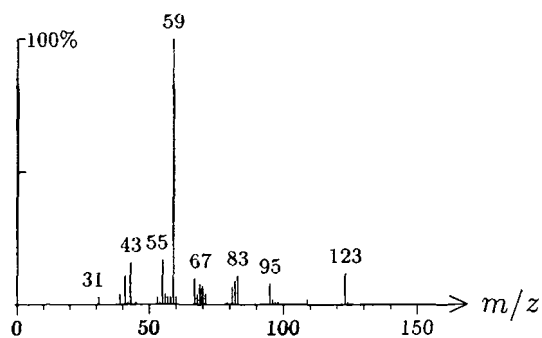
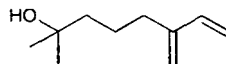
1073 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O 142 1601 004485-09-0  
nonan-4-one



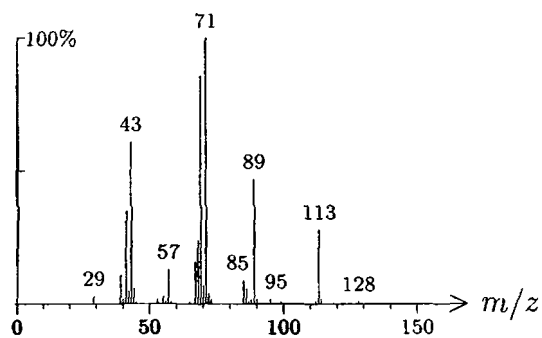
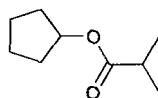
1073 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 1255  
octyl formate, 2-



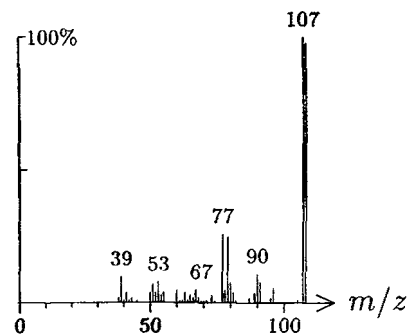
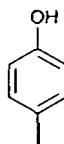
1073  $C_{10}H_{20}O$  156 548 018479-58-5  
myrcenol, dihydro-



1075  $C_9H_{16}O_2$  156 1242  
cyclopentyl isobutanoate

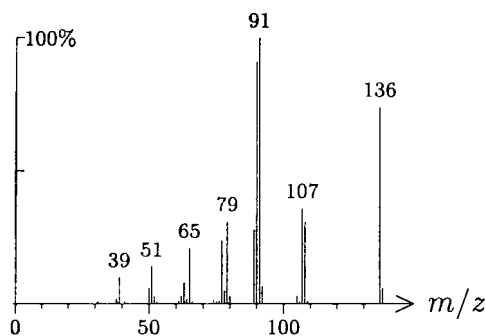
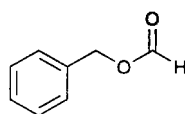
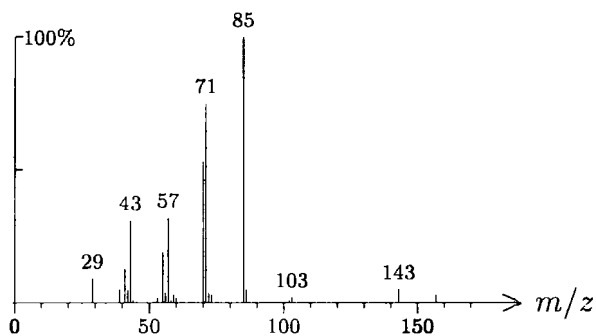
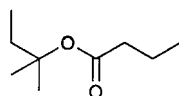


1077  $C_7H_8O$  108 971 000106-44-5  
cresol, *para*-

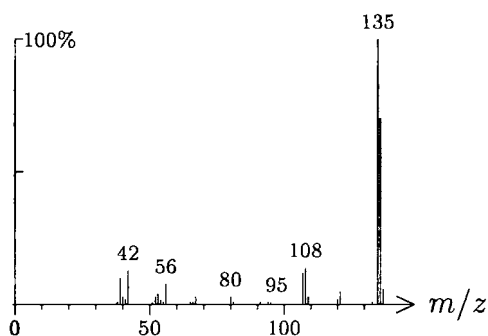
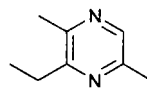


1077 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 136 131 000104-57-4

benzyl formate

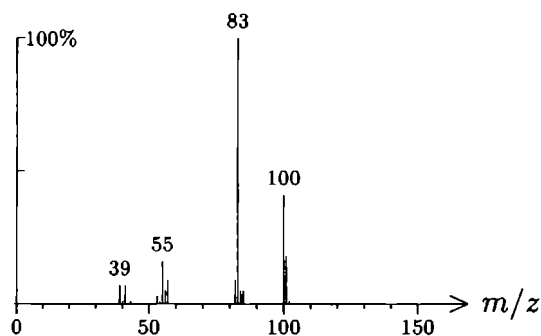
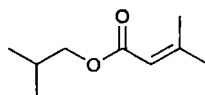
1078 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1277 117421-32-6pentyl pentanoate, *tert*-1078 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> 136 1630 013360-65-1

pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-

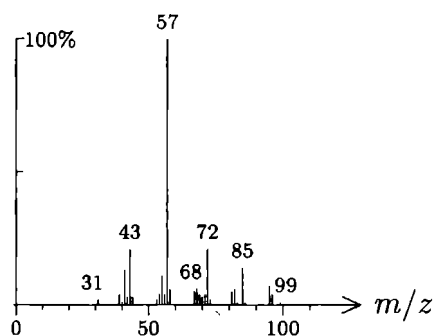
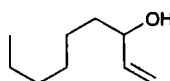




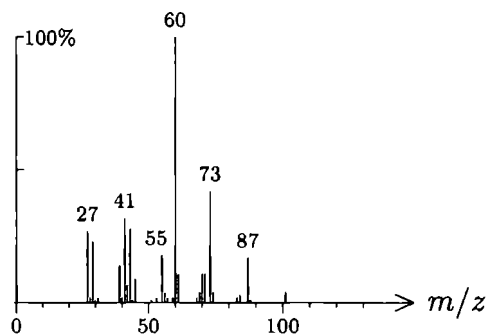
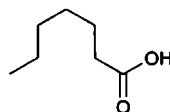
1079 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 156 1067 030434-54-9  
butyl 3-methyl-2-butenate, *iso*-



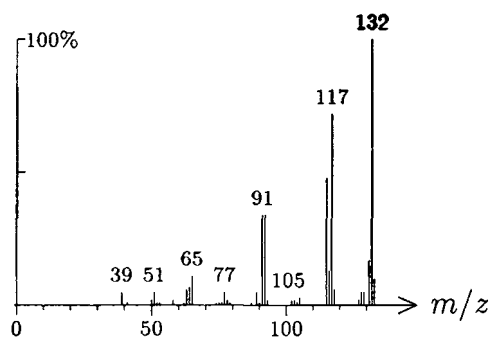
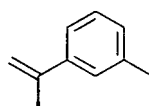
1080 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O 142 1544 021964-44-3  
non-1-en-3-ol



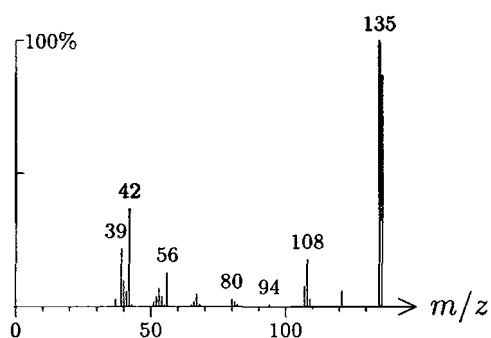
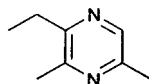
1081 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 130 1517 000111-14-8  
heptanoic acid



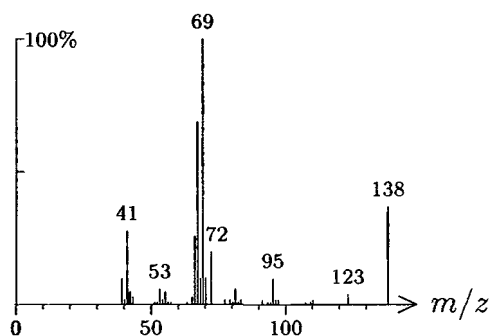
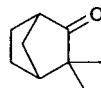
1082 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> 132 379  
cymenene, *meta*-



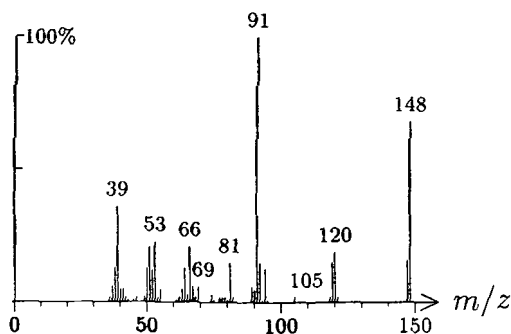
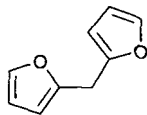
1083 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> 136 1631 013925-07-0  
pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-



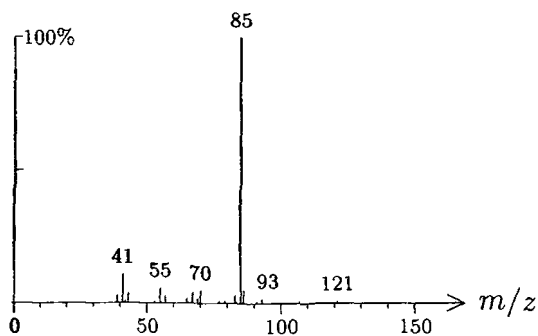
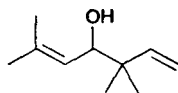
1083 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 1186 013211-15-9  
camphenilone



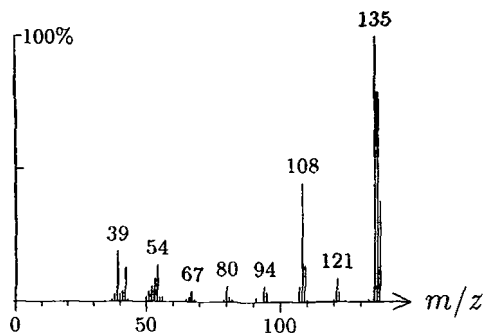
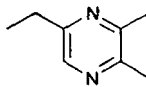
1084 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 148 1632 001197-40-6  
difurylmethane, 2,2'-



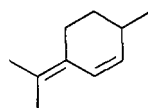
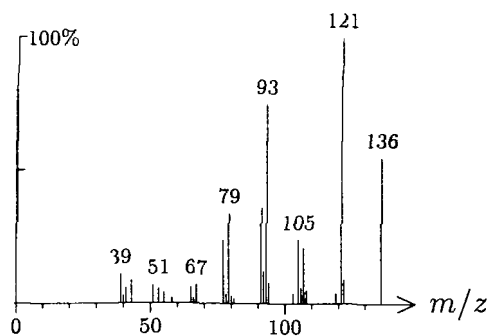
1084 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 352 057590-19-9  
artemisia alcohol



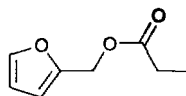
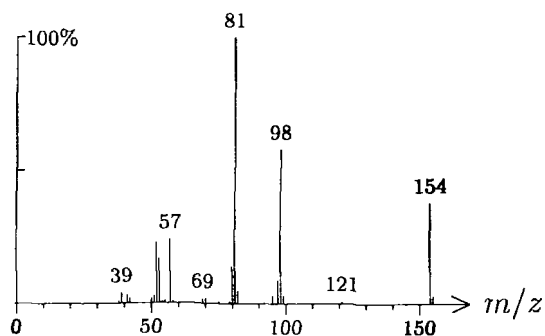
1085 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> 136 1633 015707-34-3  
pyrazine, 5-ethyl-2,3-dimethyl-



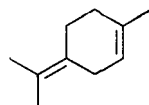
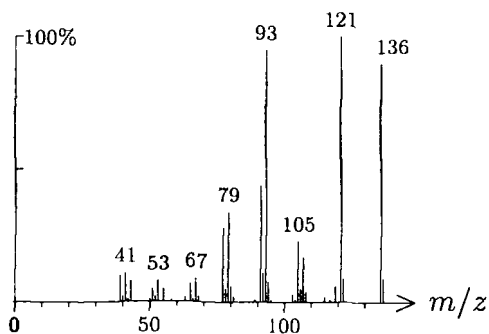
1086 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 301 000586-63-0  
 terpinolene, *iso*-



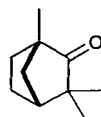
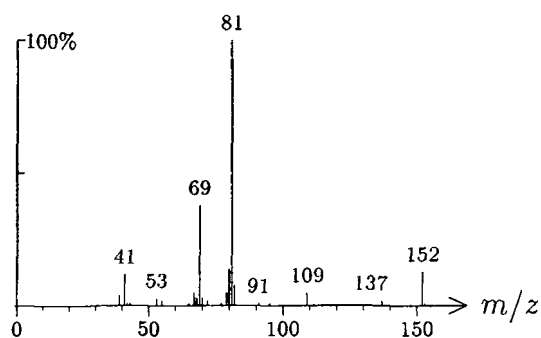
1088 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 154 109 000623-19-8  
 furfuryl propionate



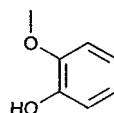
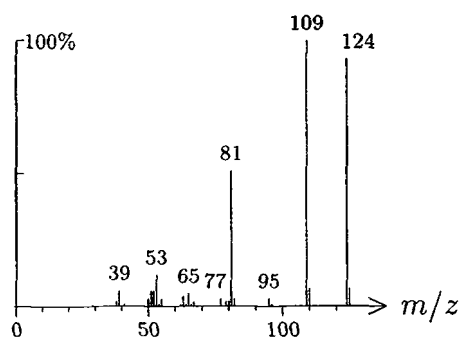
1088 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 344 000586-62-9  
 terpinolene



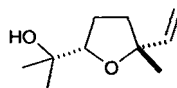
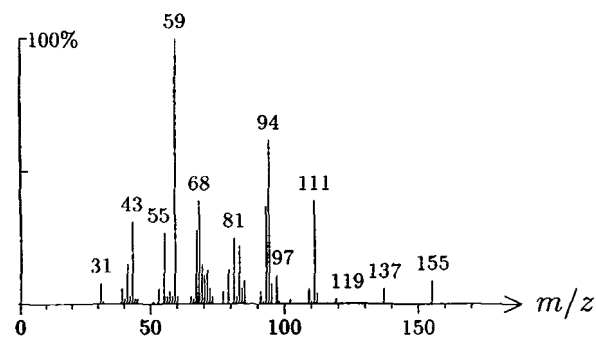
1088 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 59 001195-79-5  
fenchone



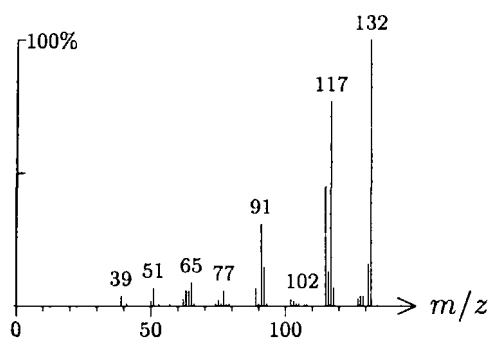
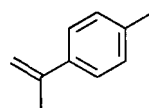
1089 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 124 972 000090-05-1  
guaiacol



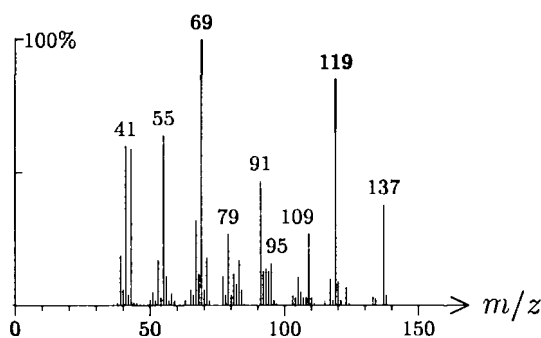
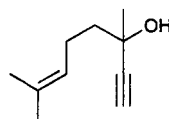
1089 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 661 005989-33-3  
furanolinalool oxide, *cis*-



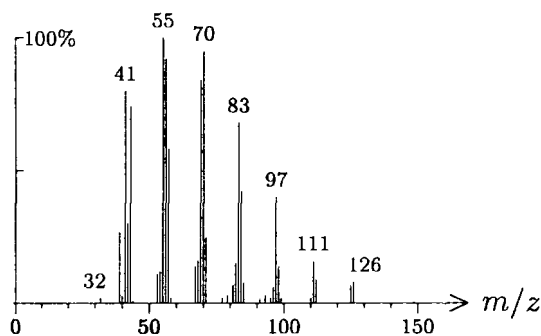
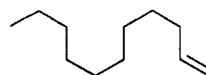
1089 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> 132 380  
cymenene, *para*-



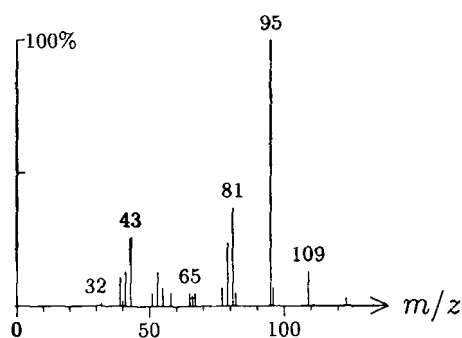
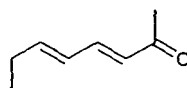
1090 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 60 029171-20-8  
linalool, dehydro-



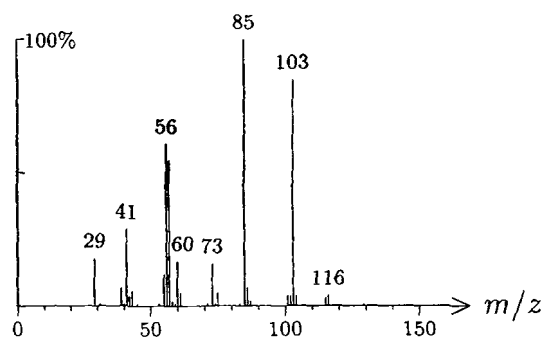
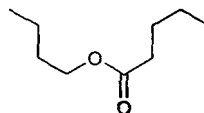
1092 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub> 154 977 000821-95-4  
undec-1-ene



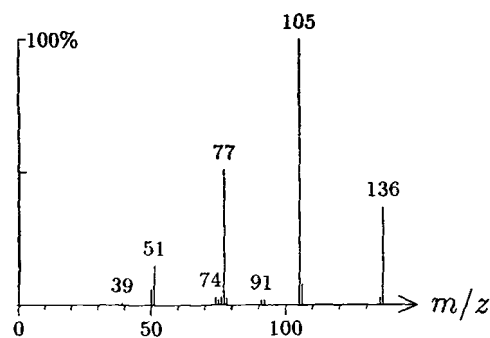
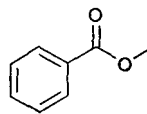
1093  $C_8H_{12}O$  124 1489 038284-27-4  
octa-3,5-diene-2-one



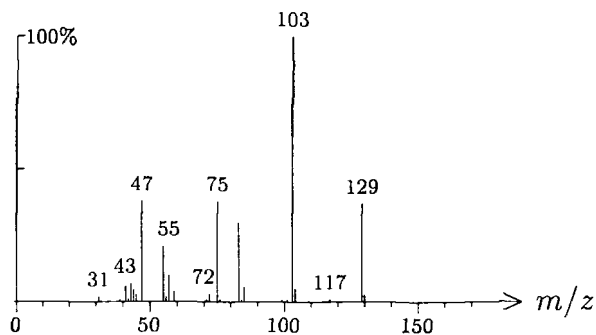
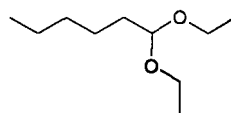
1094  $C_9H_{18}O_2$  158 1276 000591-68-4  
butyl pentanoate, *n*-



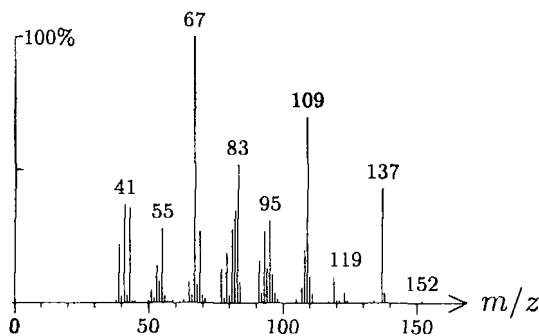
1094  $C_8H_8O_2$  136 1131 000093-58-3  
methyl benzoate



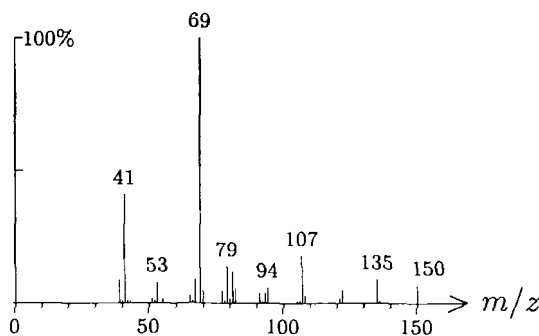
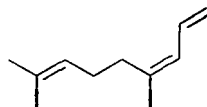
1095 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 174 326 003658-93-3  
hexanal, diethylacetal



1097 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 829 001686-14-2  
pinane, 2,3-epoxy-, *trans*-

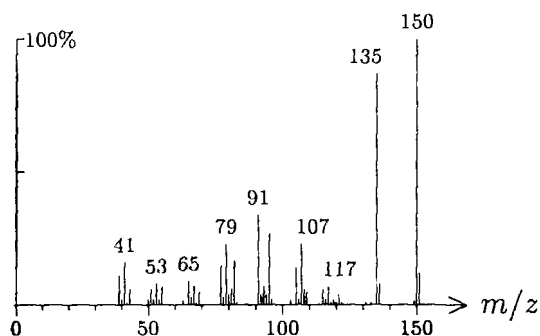
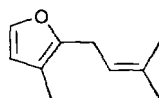


1097 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub> 150 1156  
nona-1,3,7-triene, 4,8-dimethyl-, (*Z*)-

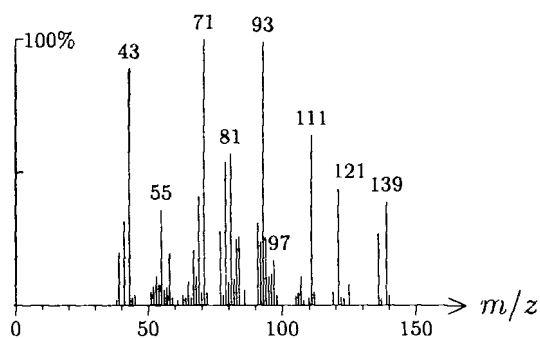




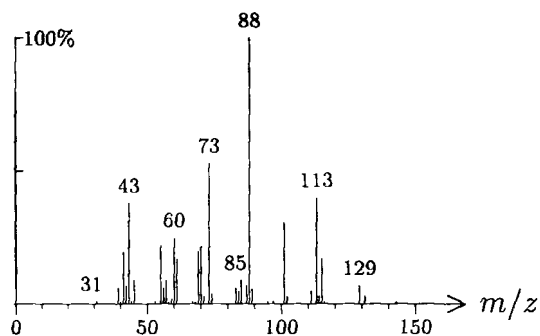
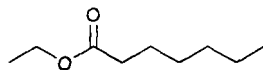
1098 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 1093 015186-51-3  
rosefuran



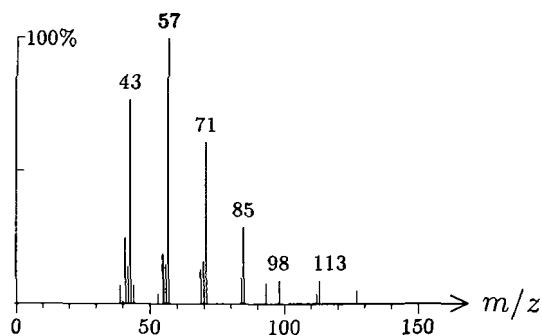
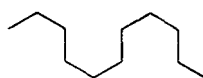
1098 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 282 015826-82-1  
sabinene hydrate, *cis*-



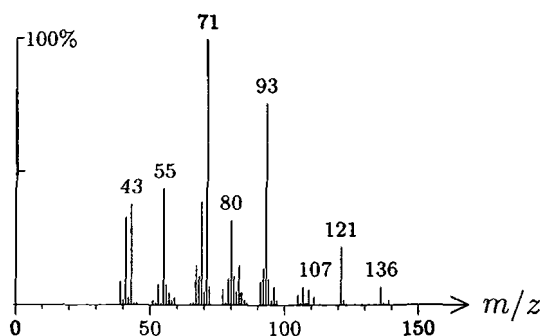
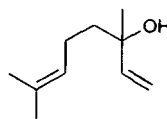
1100 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 584 000106-30-9  
ethyl heptanoate



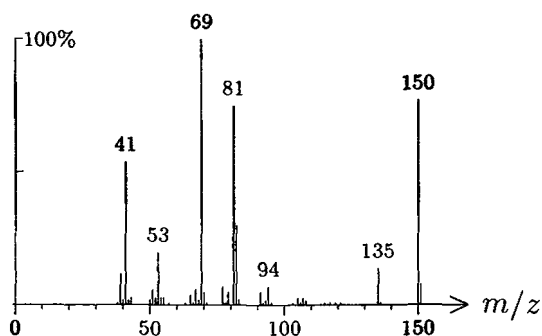
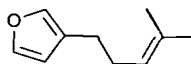
1100 C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> 156 1505 001120-21-4  
undecane, *n*-



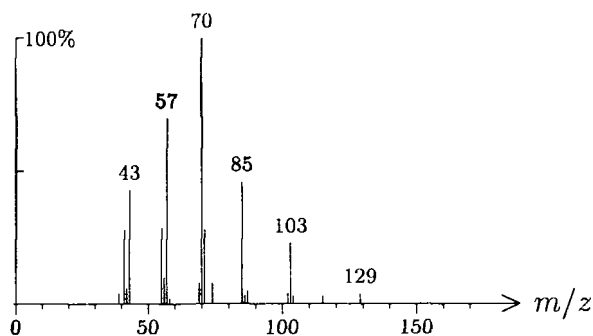
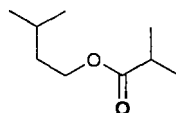
1100 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 61 000078-70-6  
linalool



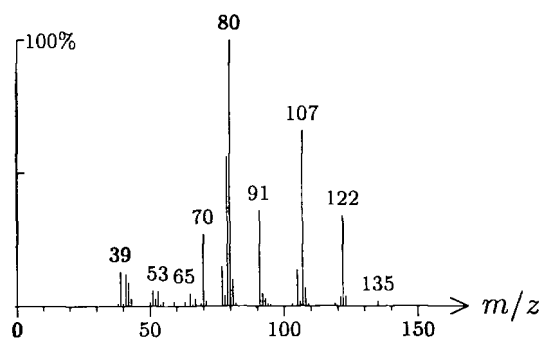
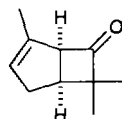
1101 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 1545 000539-52-6  
perillene



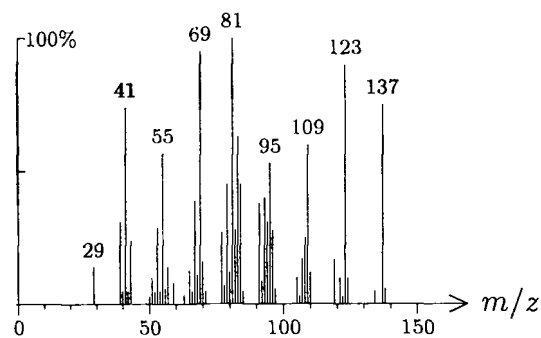
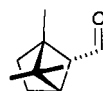
1101 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 629 027625-35-0  
 pentyl 2-methylbutanoate, *iso*-



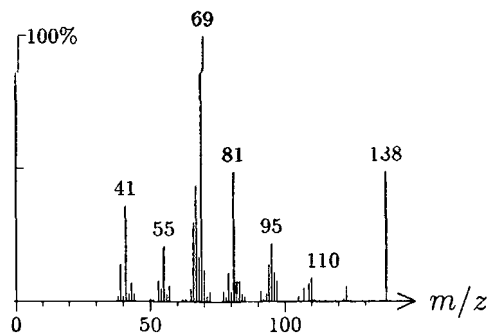
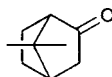
1103 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 630 004613-37-0  
 filifolone



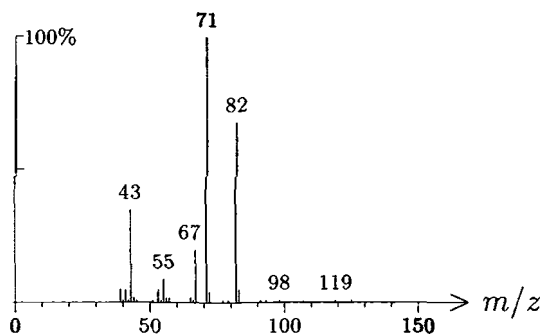
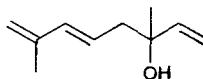
1103 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1356  
 photocitral B



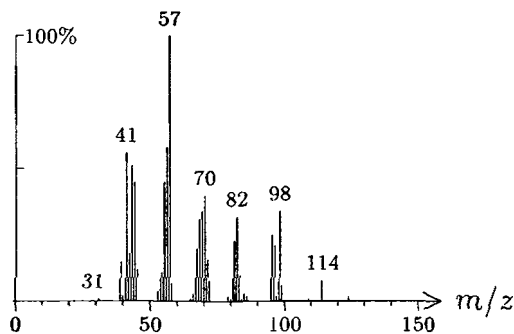
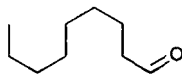
1104 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 1185 000514-15-8  
fenchocamphorone,  $\alpha$ -



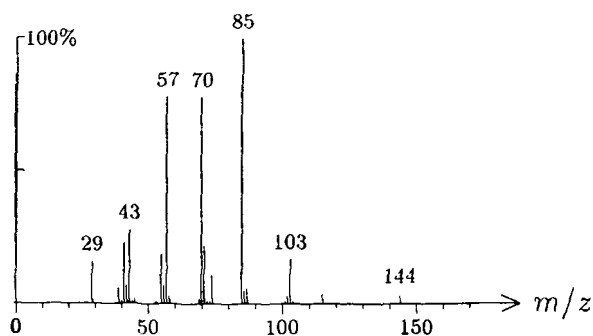
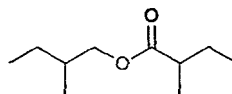
1105 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1162 029957-43-5  
hotrienol



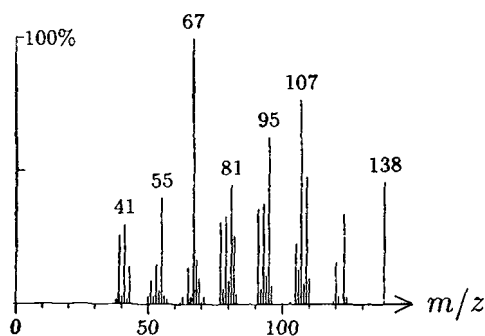
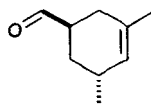
1105 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O 142 327 000124-19-6  
nonanal



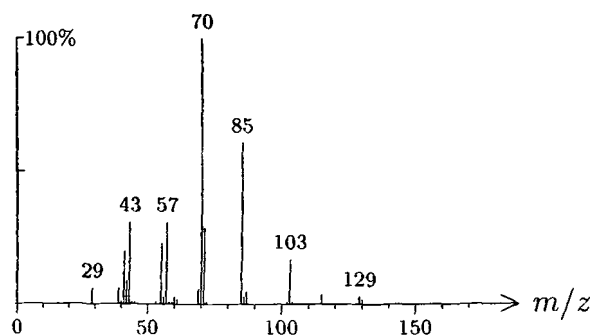
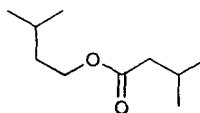
1105 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1306 002445-78-5  
butyl 2-methylbutanoate, 2-methyl-



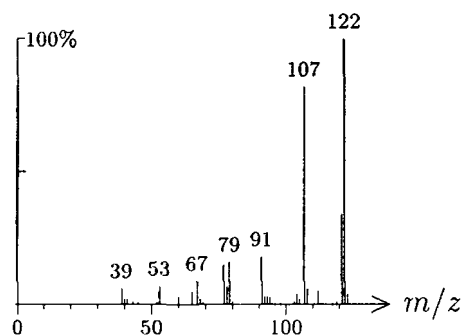
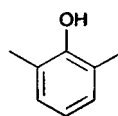
1106 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 549 065405-79-0  
vertocital C, *trans*-



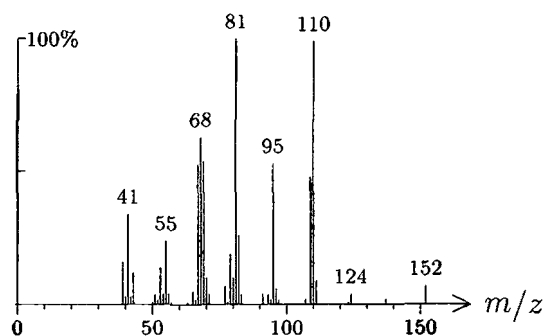
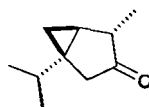
1106 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1305 000659-70-1  
pentyl 3-methylbutanoate, *iso*-



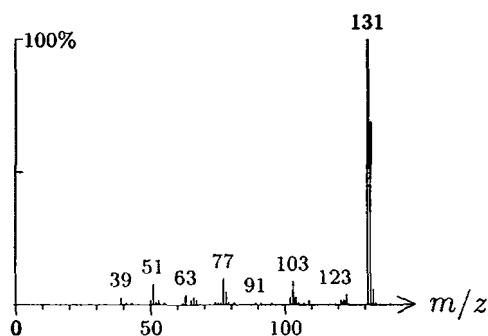
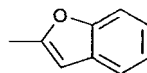
1106 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O 122 974 000576-26-1  
phenol, 2,6-dimethyl-



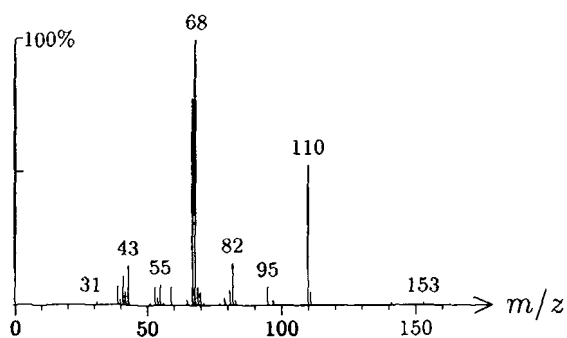
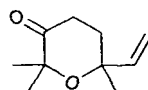
1106 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 367  
thujone,  $\alpha$ -



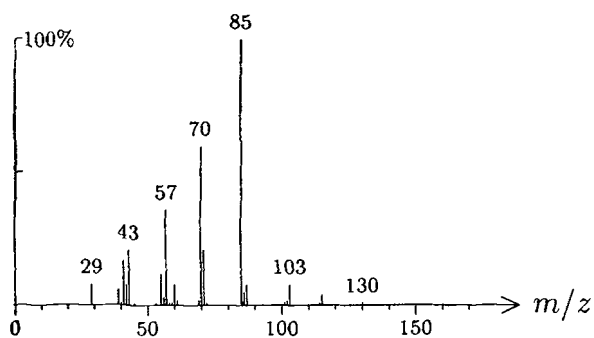
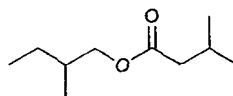
1107 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O 132 973 004265-25-2  
benzofuran, 2-methyl-



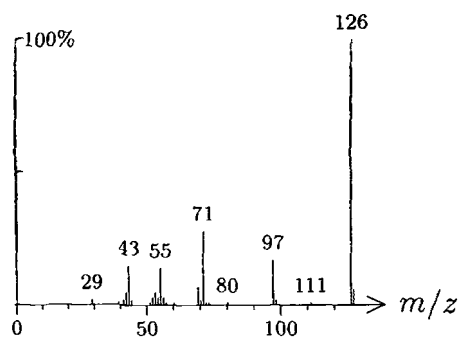
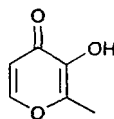
1108  $C_{10}H_{16}O_2$  168 662 033933-72-1  
pyranolinalool oxide, keto-



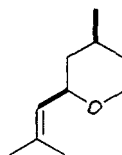
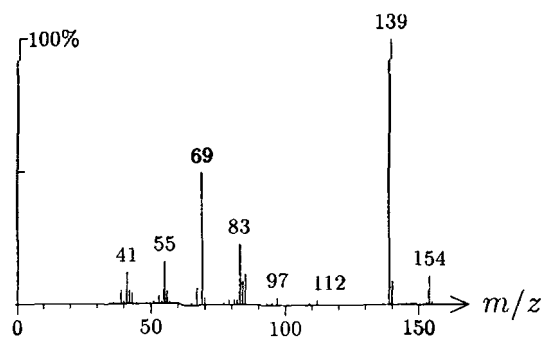
1109  $C_{10}H_{20}O_2$  172 1304 002445-77-4  
butyl 3-methylbutanoate, 2-methyl-



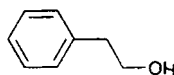
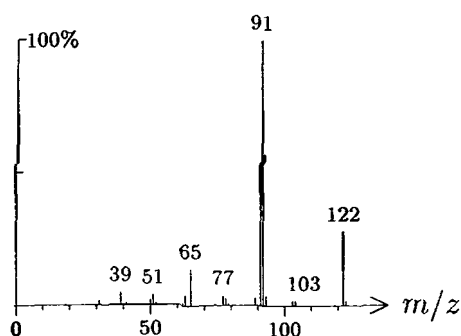
1109  $C_6H_6O_3$  126 1444 000118-71-8  
maltol



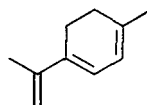
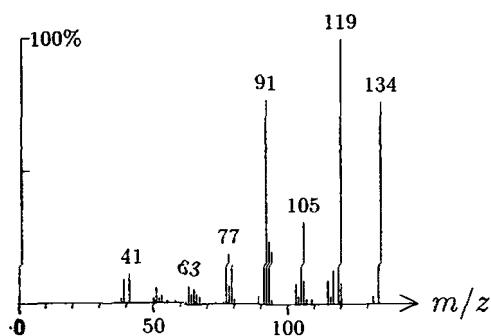
1111 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 208 003033-23-6  
 rose oxide, *cis*-



1112 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O 122 550 000060-12-8  
 phenyl ethyl alcohol

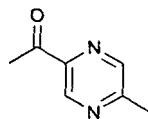
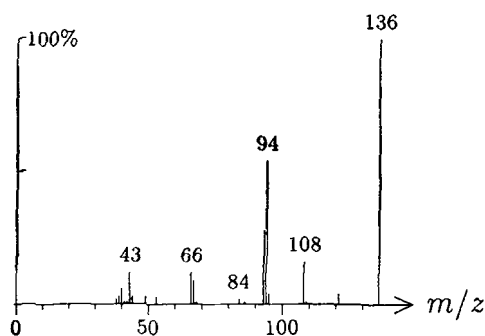


1112 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 134 388 018368-95-1  
 mentha-1,3,8-triene

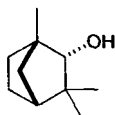
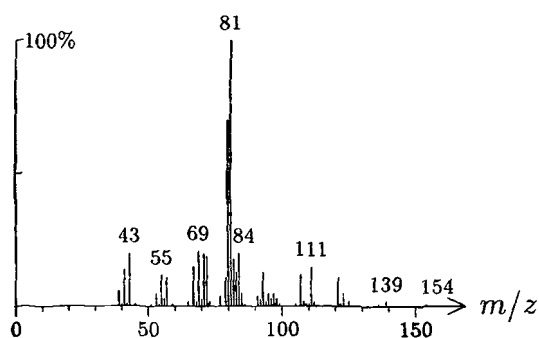




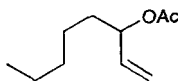
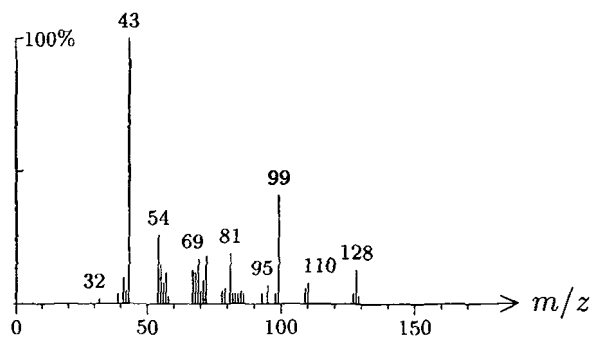
1113 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O 136 1634 022047-27-4  
pyrazine, 2-acetyl-5-methyl-



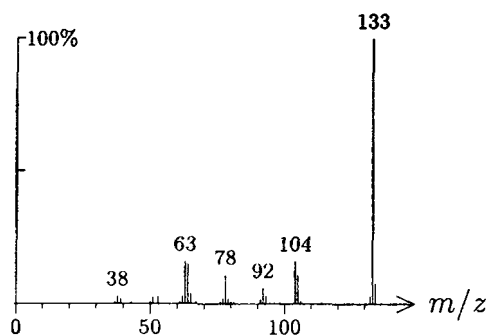
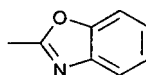
1113 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 62 014575-74-7  
fenchol, α-



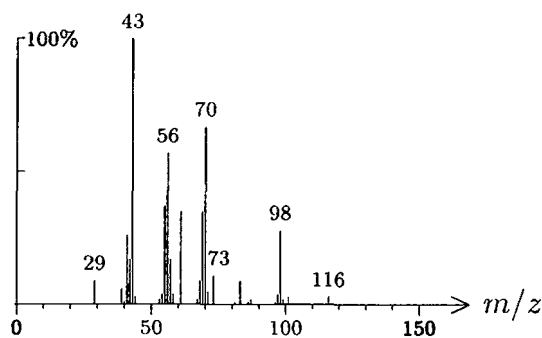
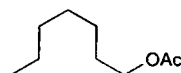
1113 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 300 002442-10-6  
oct-1-en-3-ol acetate



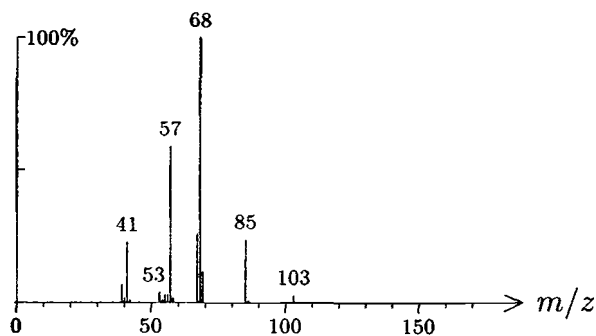
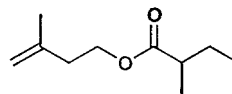
1114 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO 133 599 000095-21-6  
tabaxol



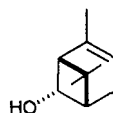
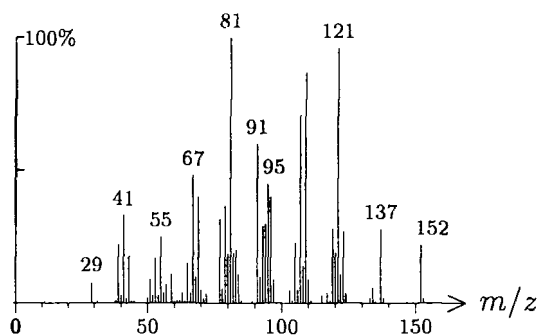
1114 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 1228 000112-06-1  
heptyl acetate, n-



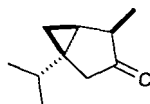
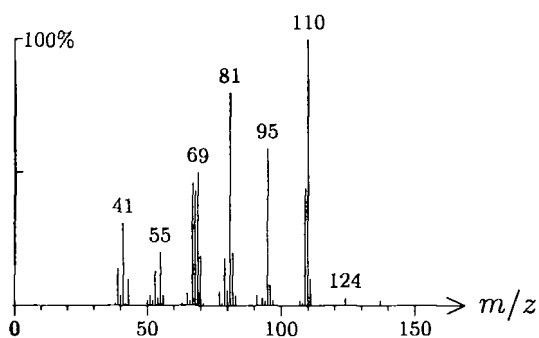
1114 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 529  
isopentenyl 2-methylbutanoate



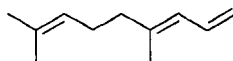
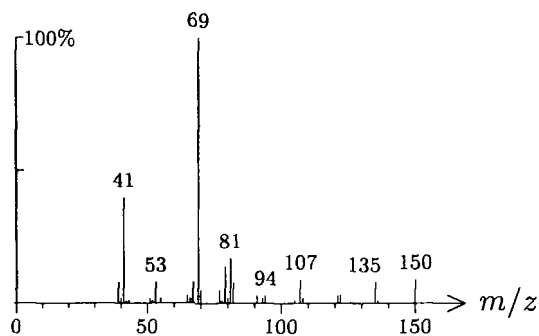
1116  $C_{10}H_{16}O$  152 1454 038043-83-3  
chrysanthanol, *trans*-



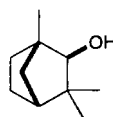
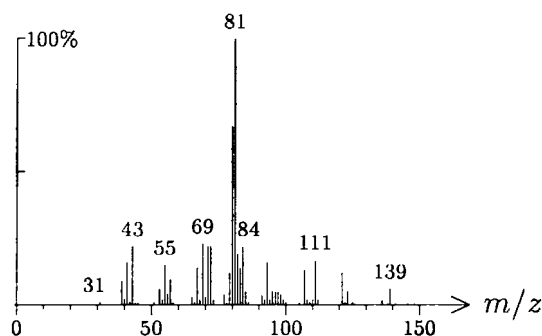
1117  $C_{10}H_{16}O$  152 353  
thujone,  $\beta$ -



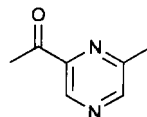
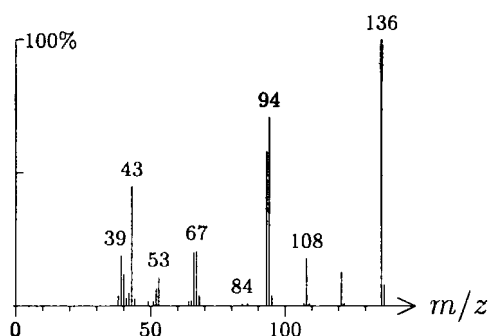
1117  $C_{11}H_{18}$  150 1155  
nona-1,3,7-triene, 4,8-dimethyl-, (*E*)-



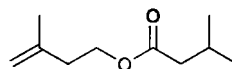
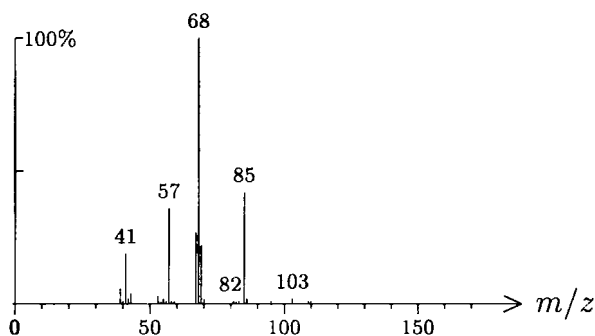
1117 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 257 022627-95-8  
fenchol,  $\beta$ -



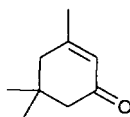
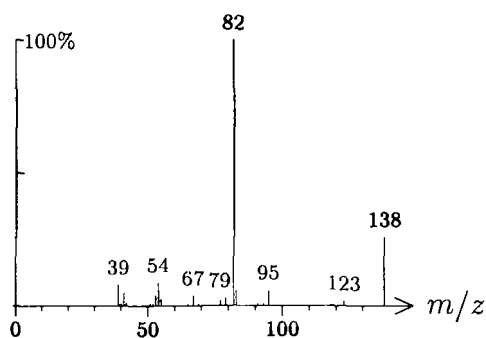
1118 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O 136 1635 022047-26-3  
pyrazine, 2-acetyl-6-methyl-



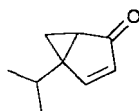
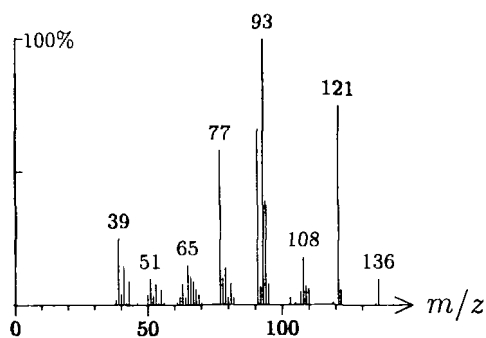
1118 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 522 054410-94-5  
isopentenyl 3-methylbutanoate



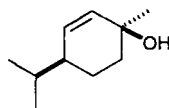
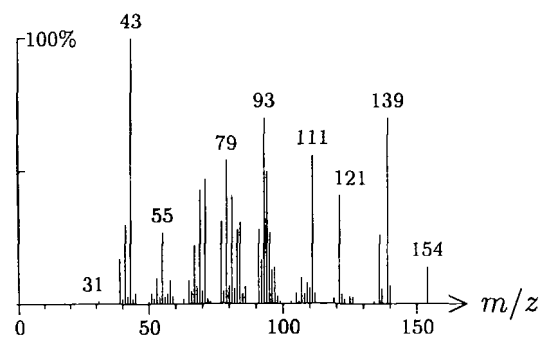
1119 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 631 000078-59-1  
isophorone



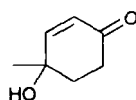
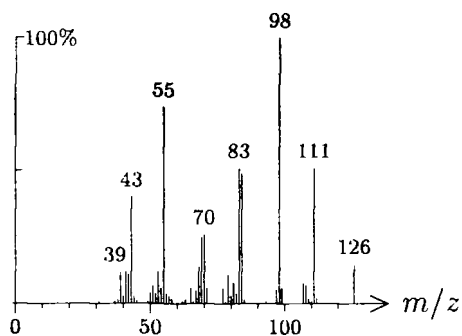
1120 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O 136 995 036262-12-1  
sabina ketone, dehydro-



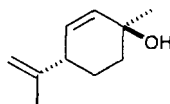
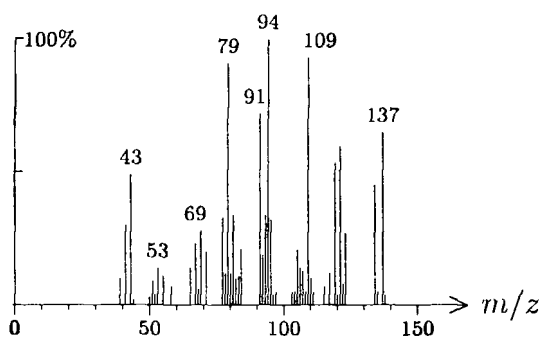
1121 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 950 029803-82-5  
menth-2-en-1-ol, *para*-, *cis*-



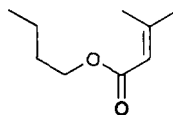
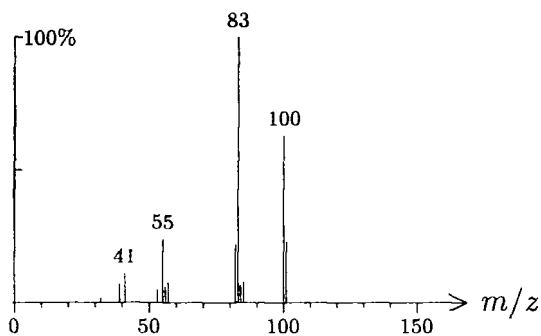
1121 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 126 1189  
cyclohex-2-enone, 4-hydroxy-4-methyl-



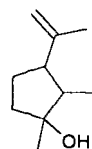
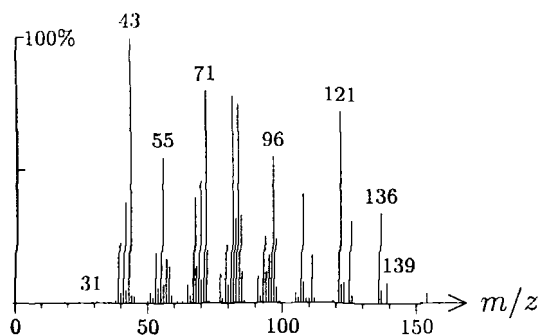
1121 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1105 007212-40-0  
mentha-2,8-dien-1-ol, *trans*-, *para*-



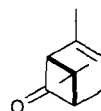
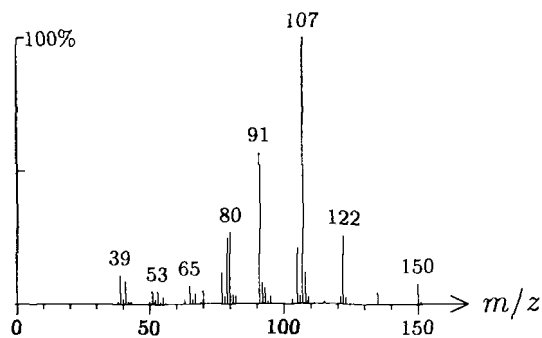
1122 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 156 1468  
butyl senecioate, *n*-



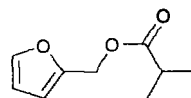
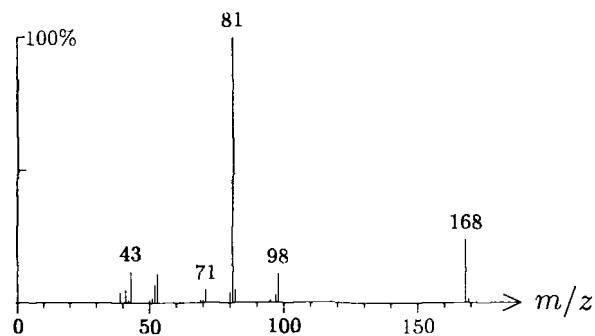
1125 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 598 004028-60-8  
plinol



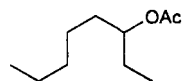
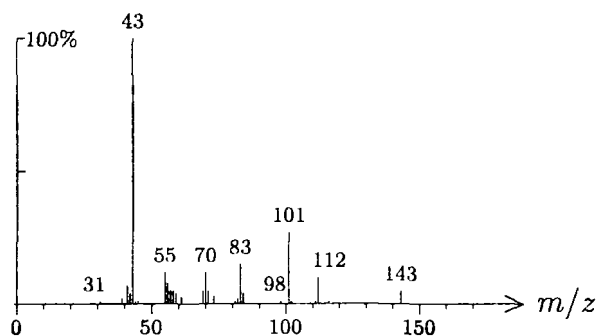
1126 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 632 000473-06-3  
chrysanthenone



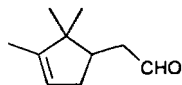
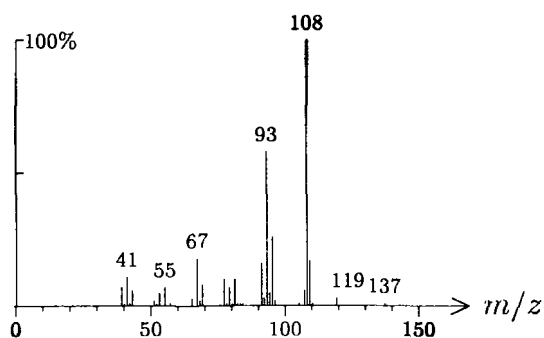
1126 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> 168 758  
furfuryl isobutanoate



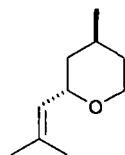
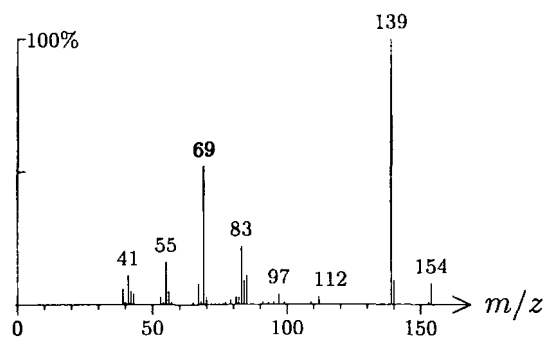
1126 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 299 004864-61-3  
octyl acetate, 3-



1126 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 328 004501-58-0  
campholenal,  $\alpha$ -

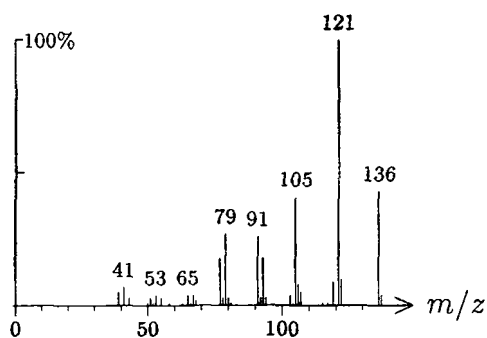
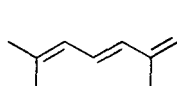


1127 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 209 005258-11-7  
rose oxide, *trans*-

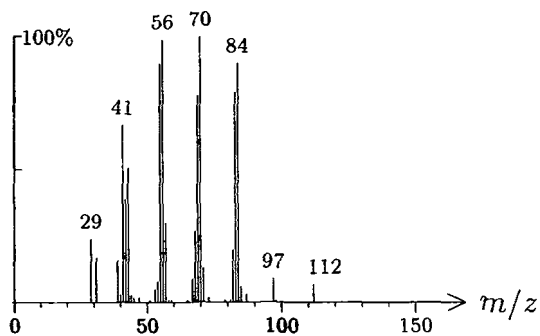
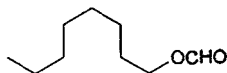




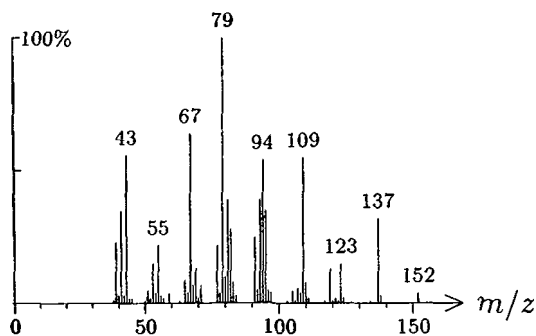
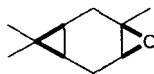
1129 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 345 007216-56-0  
ocimene, allo-



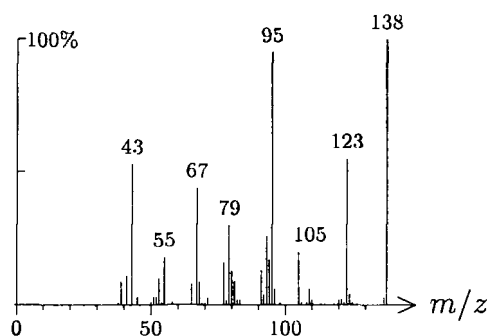
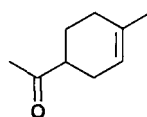
1130 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 1254 000112-32-3  
octyl formate, n-



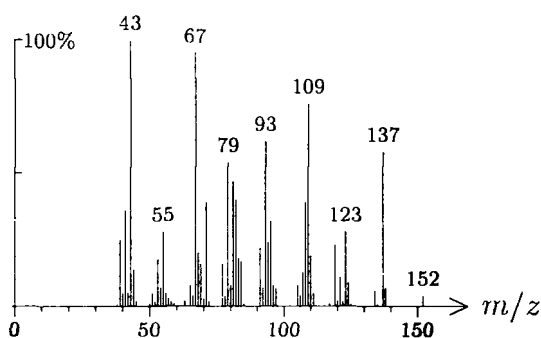
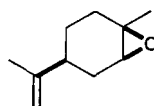
1130 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 822  
epoxycarane, 3,4-, cis-



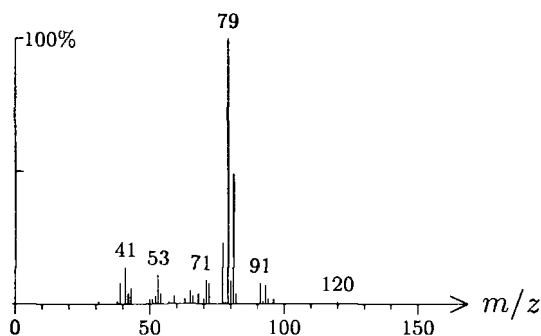
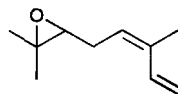
1130 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 1107 070286-20-3  
cyclohexene, 4-acetyl-1-methyl-

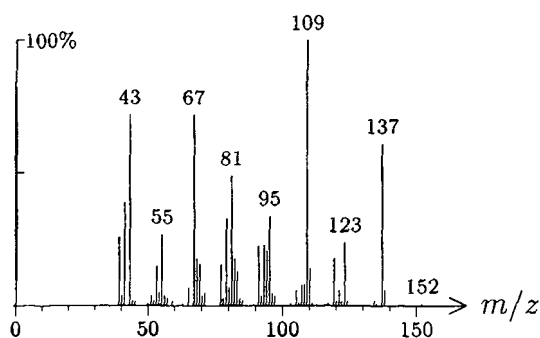
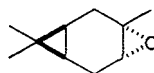
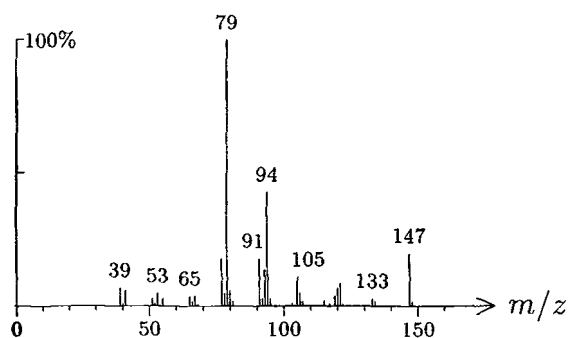
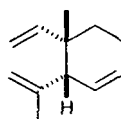


1133 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1108 013837-75-7  
limonene oxide, *cis*-

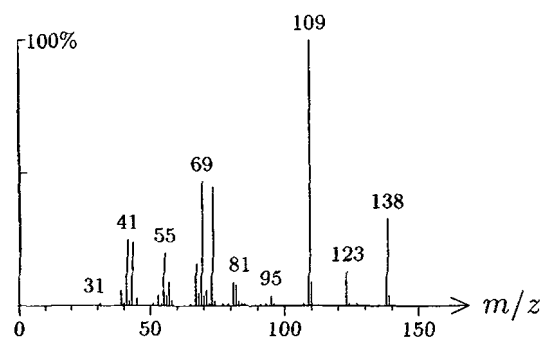
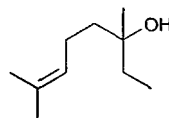


1133 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 932 094607-48-4  
myroxide, (*Z*)-

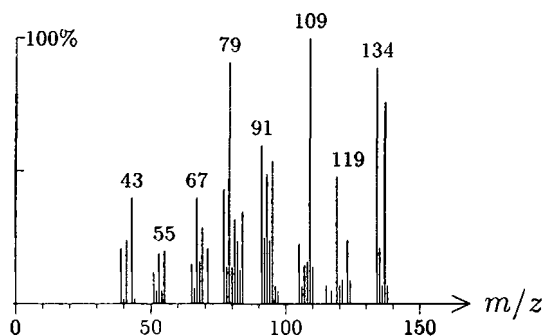
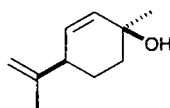


1134  $C_{10}H_{16}O$  152 381epoxycarane, 3,4-, *trans*-1134  $C_{12}H_{18}$  162 1123geijerene, *cis*-1134  $C_{10}H_{20}O$  156 1173 018479-51-1

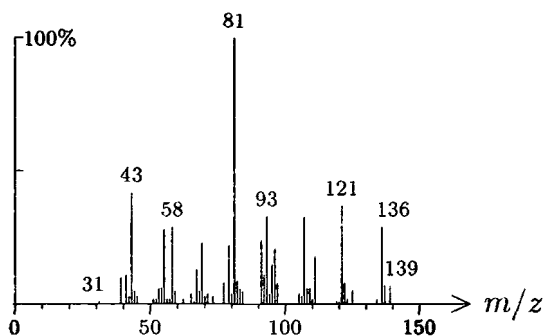
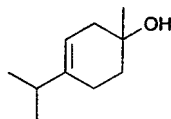
linalool, dihydro-



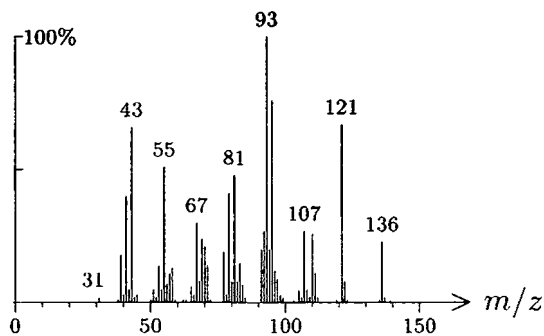
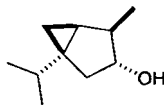
1135 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1106 003886-78-0  
mentha-2,8-dien-1-ol, *cis*-, *para*-



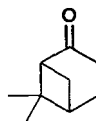
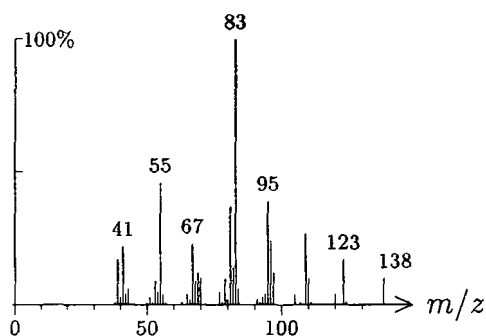
1135 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1536 000586-82-3  
terpineol, 1-



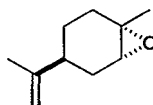
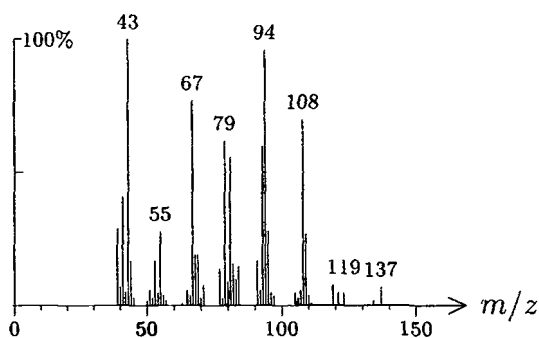
1135 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 633 007712-79-0  
thujol, *iso*-



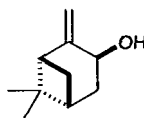
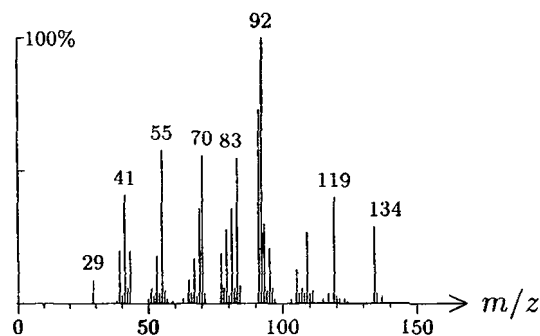
1136 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 722 038651-65-9  
 nopinone



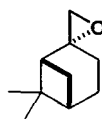
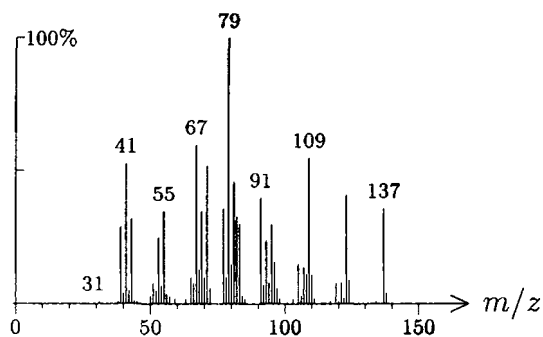
1137 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 503 004959-35-7  
 limonene oxide, *trans*-



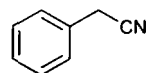
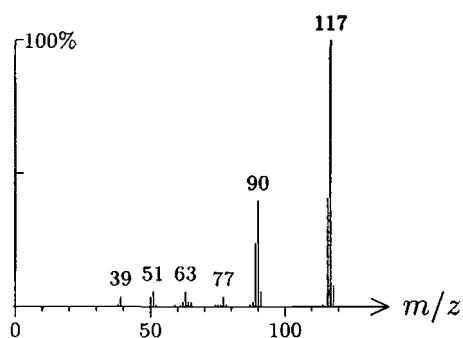
1138 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1462 000547-61-5  
 pinocarveol, *trans*-



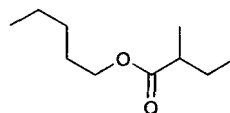
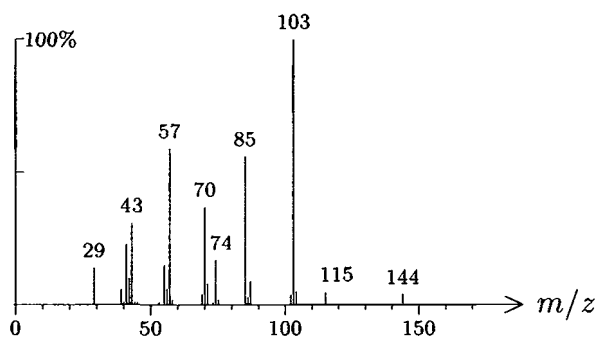
1139 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 724  
pinene epoxide,  $\beta$ -, *cis*-



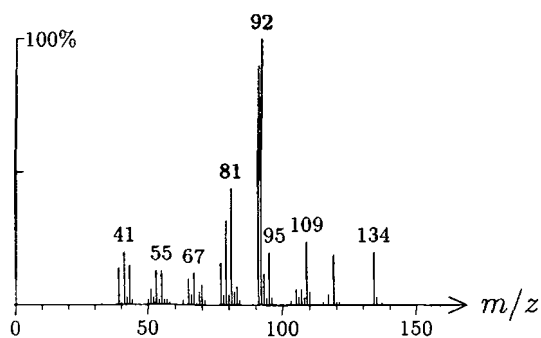
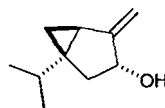
1139 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N 117 63 000140-29-4  
benzyl cyanide



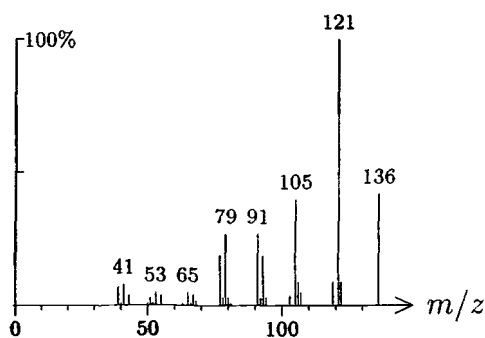
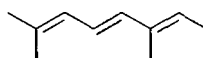
1140 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1303 068039-26-9  
pentyl 2-methylbutanoate, *n*-



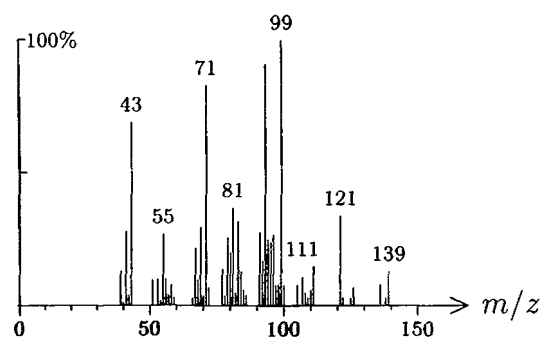
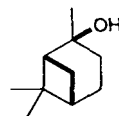
1140 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 645 003310-02-9  
sabinol, *cis*-



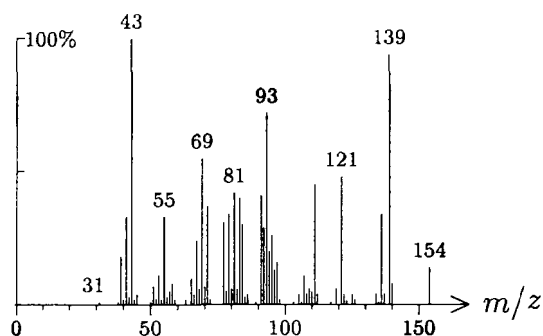
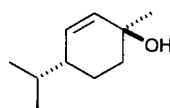
1141 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 136 1482 003016-19-1  
ocimene, *neo-allo*-



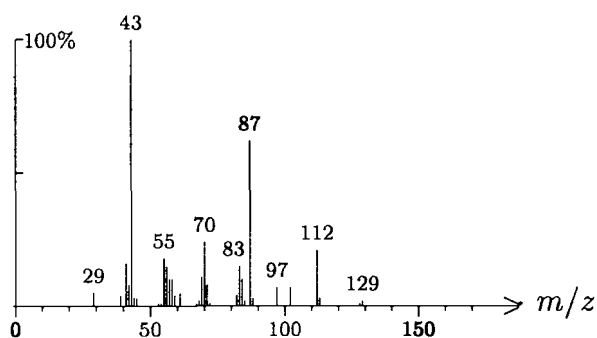
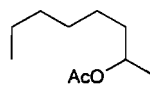
1141 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1504 035408-04-9  
pinanol, 2-, *trans*-



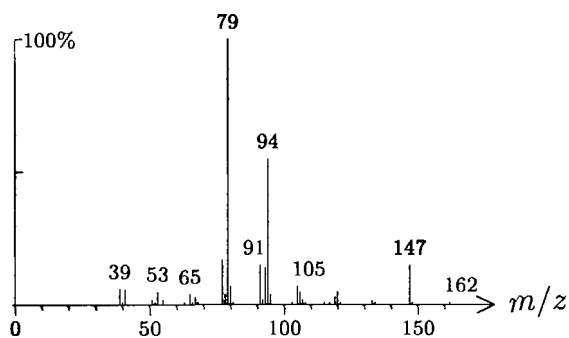
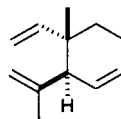
1141 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 949 029803-81-4  
 menth-2-en-1-ol, *para*-, *trans*-



1141 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1227 002051-50-5  
 octyl acetate, 2-

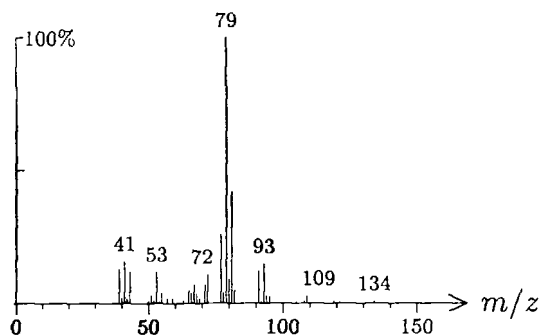
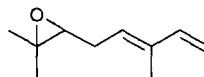


1141 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> 162 570 006902-73-4  
 geijerene

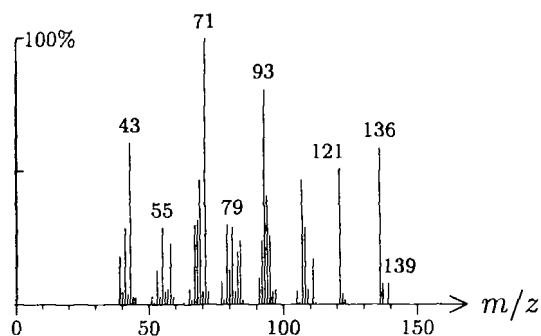
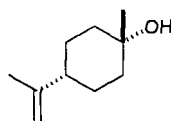




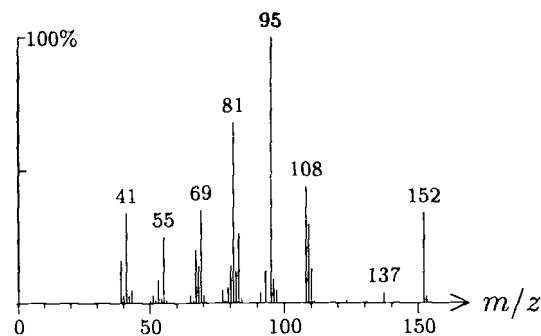
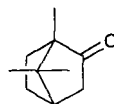
1143 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1050  
myroxide, (*E*)-



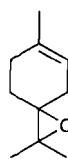
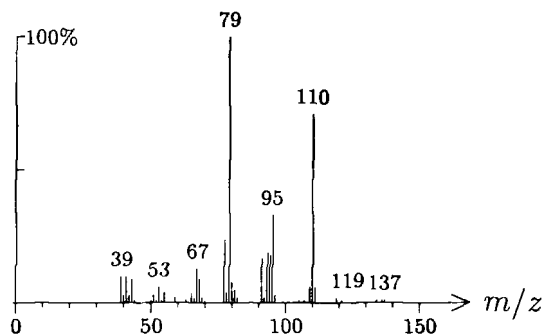
1144 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1596 007299-41-4  
terpineol, *cis*-β-



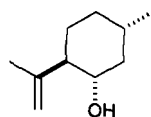
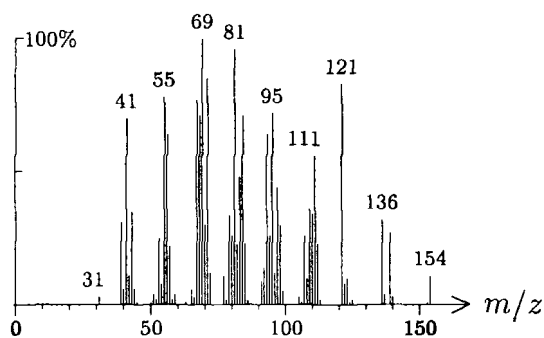
1144 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 41 000076-22-2  
camphor



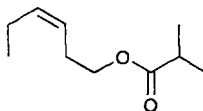
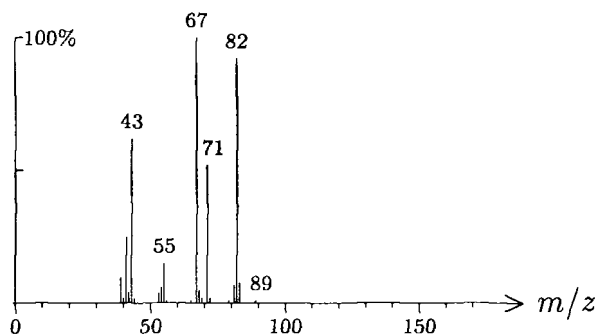
1145 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1127 004584-23-0  
 terpinolene, epoxy-



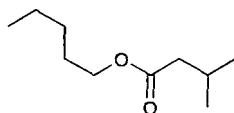
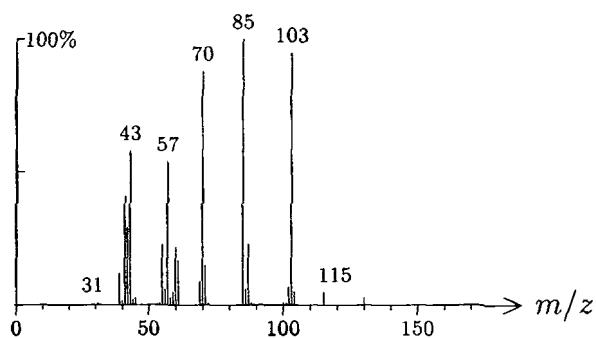
1145 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 420 059905-53-2  
 isopulegol, *neo*-



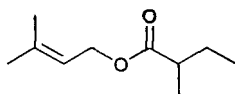
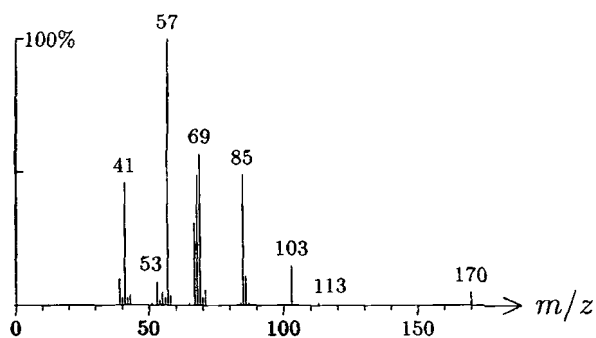
1145 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 446 041519-23-7  
 hex-3-en-1-yl isobutanoate, (*Z*)-



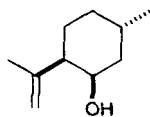
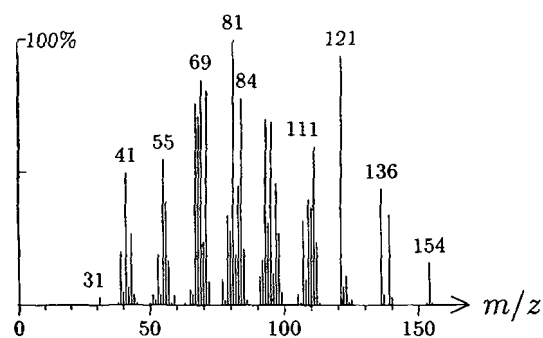
1145  $C_{10}H_{20}O_2$  172 9 025415-62-7  
 pentyl 3-methylbutanoate, *n*-



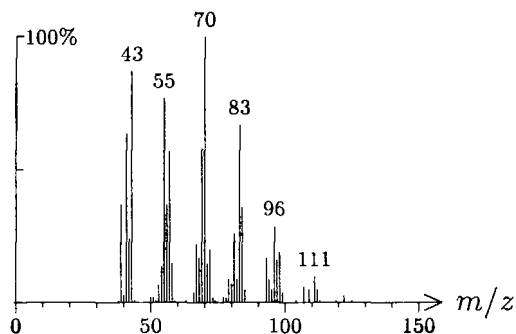
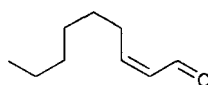
1146  $C_{10}H_{18}O_2$  170 1085  
 prenyl 2-methylbutanoate



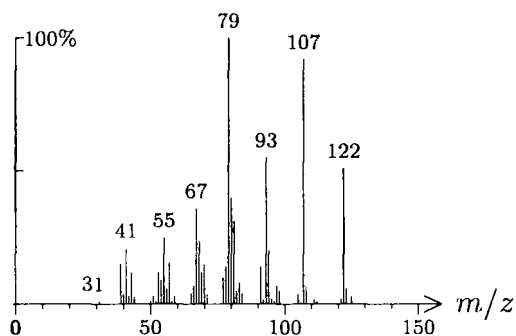
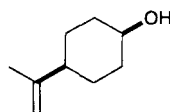
1148  $C_{10}H_{18}O$  154 1409 121468-66-4  
 isopulegol



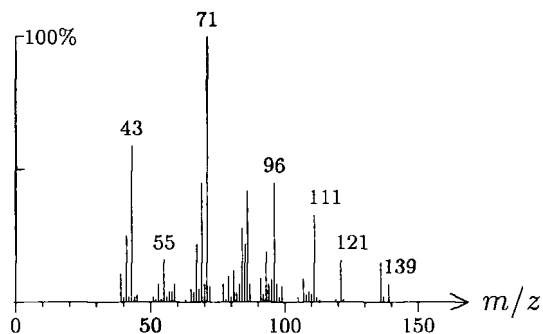
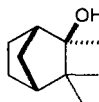
1148 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 140 1519 060783-31-8  
non-2-enal, (*Z*)-



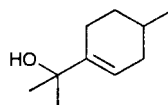
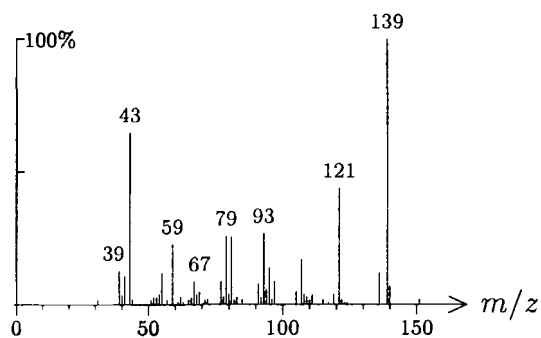
1148 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 140 1479  
cyclohexanol, 4-isopropenyl-, *cis*-



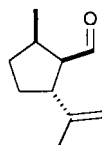
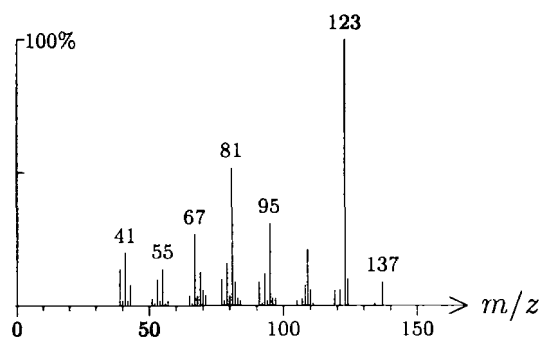
1148 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1470 000465-31-6  
camphene hydrate



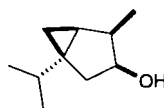
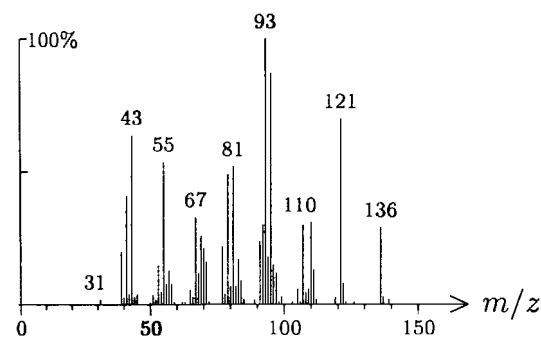
1149 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 298  
menth-3-en-8-ol, *para*-



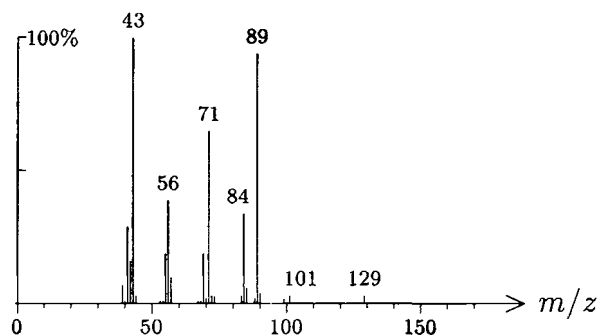
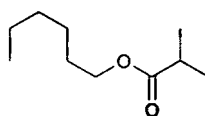
1149 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 811 043219-98-3  
photocitral A



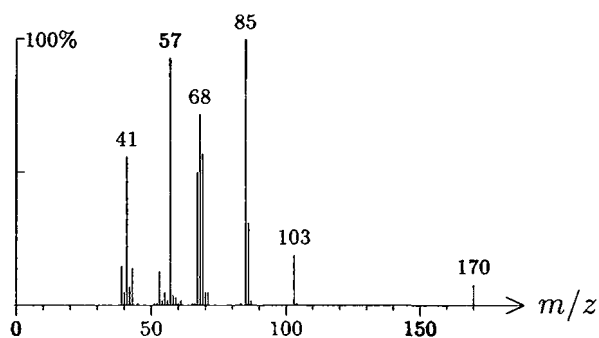
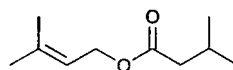
1150 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 996 021653-19-0  
thujol, *neo*-iso-



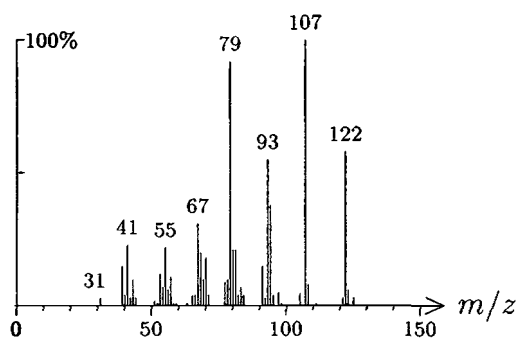
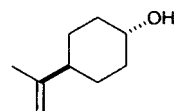
1150 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 464 002349-07-7  
hexyl isobutanoate, *n*-



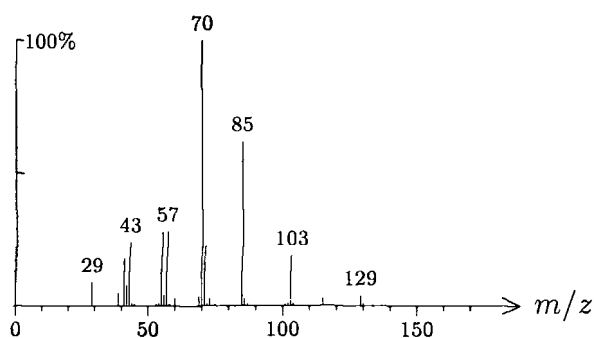
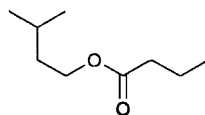
1151 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1086  
prenyl 3-methylbutanoate



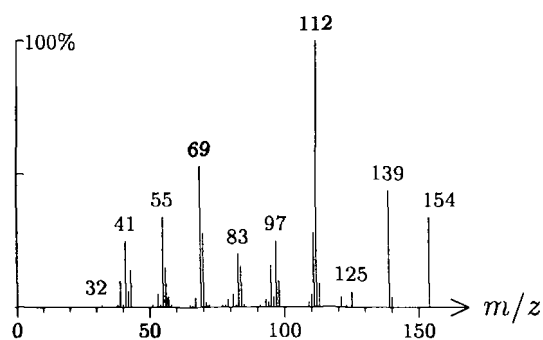
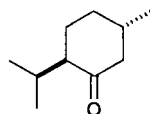
1152 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 140 1480  
cyclohexanol, 4-isopropenyl-, *trans*-



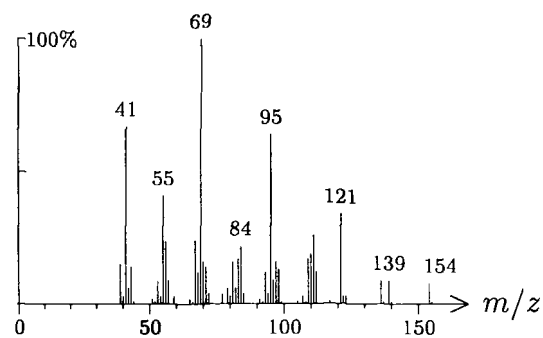
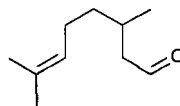
1154 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1275 002050-09-1  
 pentyl pentanoate, *iso*-



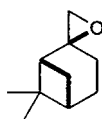
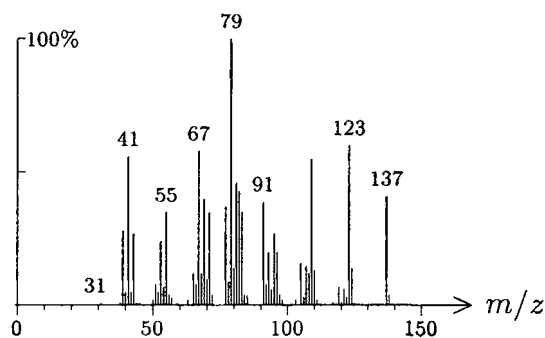
1154 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 24 000089-80-5  
 menthone



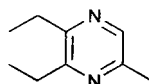
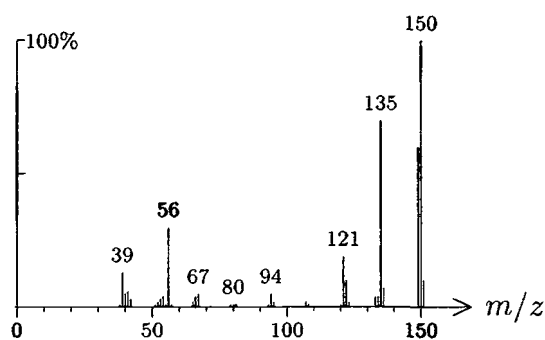
1154 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 64 000106-23-0  
 citronellal



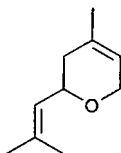
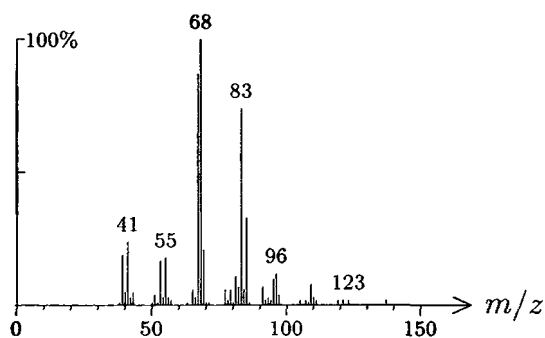
1155 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 723 006931-54-0  
 pinene epoxide,  $\beta$ -, *trans*-



1155 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> 150 1637 018138-04-0  
 pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-

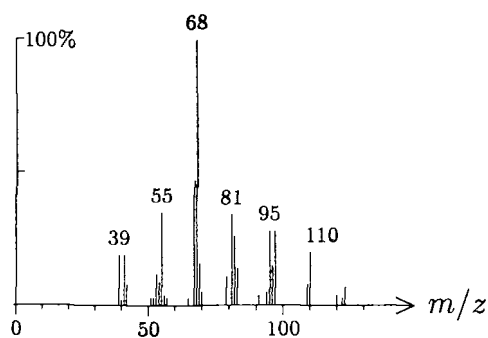
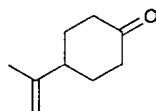


1155 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 951 001786-08-9  
 nerol oxide

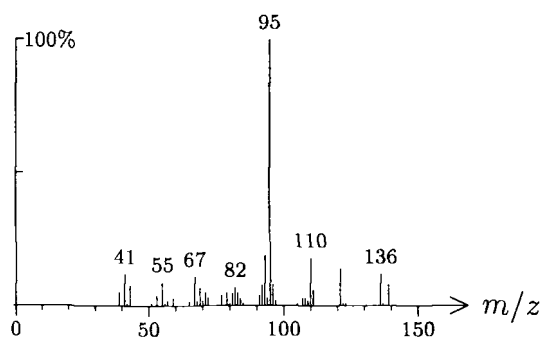
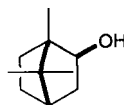




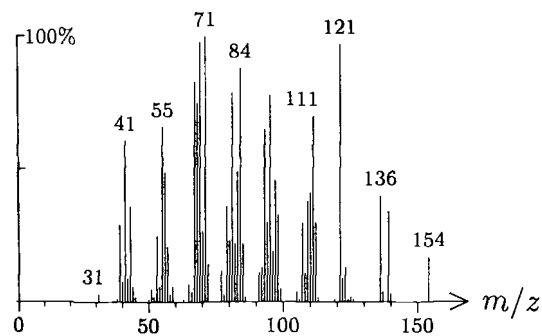
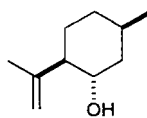
1155 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 1090 022460-53-3  
cyclohexanone, 4-isopropenyl-



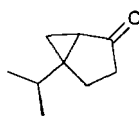
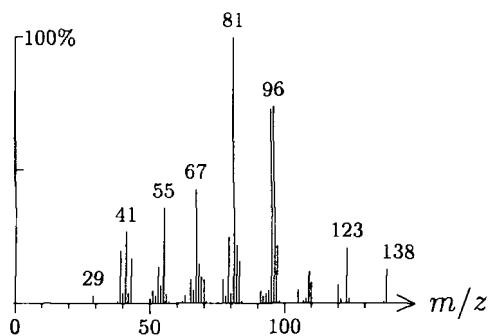
1156 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 883 000124-76-5  
borneol, *iso*-



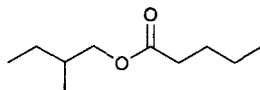
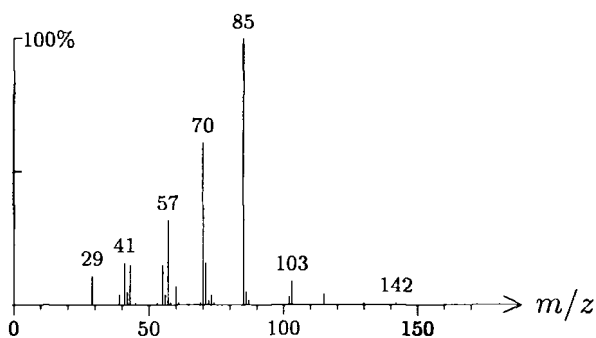
1156 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1014 059905-54-3  
isopulegol, *iso*-



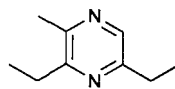
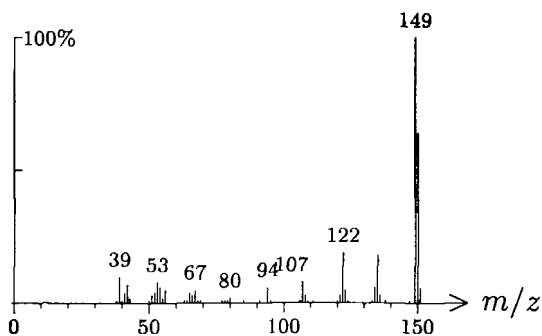
1156 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 1436 038981-64-5  
sabina ketone



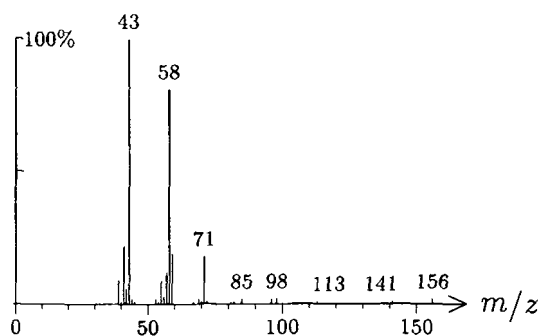
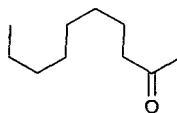
1157 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1274 055590-83-5  
butyl pentanoate, 2-methyl-



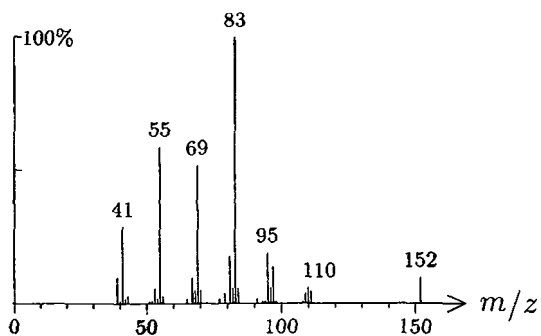
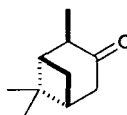
1157 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> 150 1636 018138-05-1  
pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-



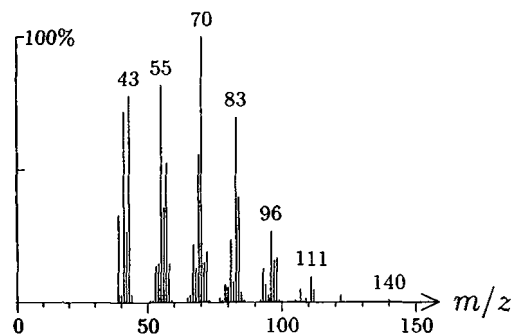
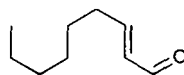
1158 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 1529 000639-54-9  
 decan-2-one



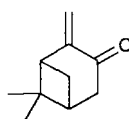
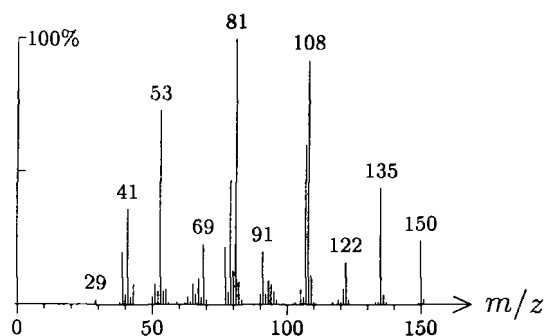
1161 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1144 000547-60-4  
 pinocamphone



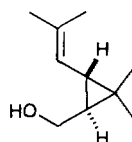
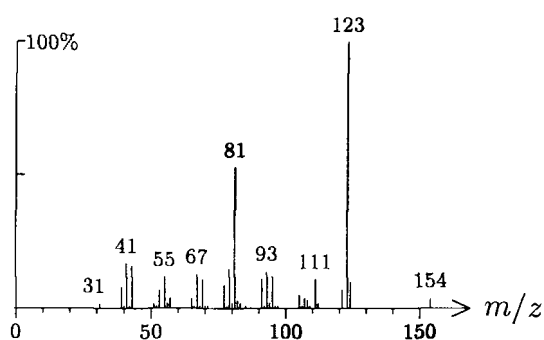
1161 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O 140 329 018829-56-6  
 non-2-enal, (E)-



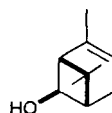
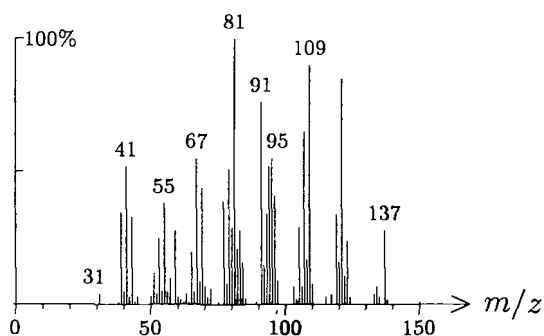
1162 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 1437 016812-40-1  
pinocarvone



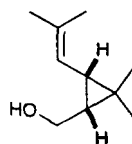
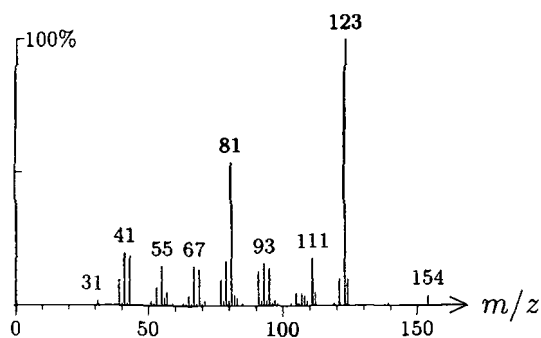
1162 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 919  
chrysanthemyl alcohol, *trans*-



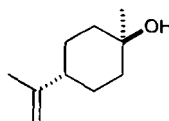
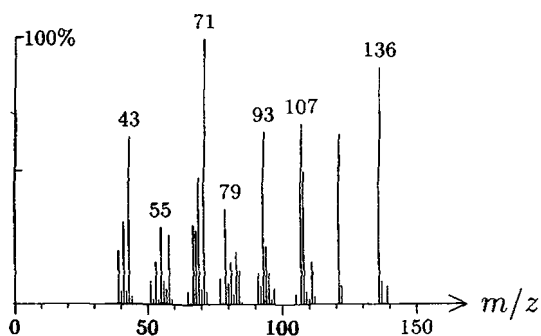
1163 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 568 055722-60-6  
chrysanthanol, *cis*-



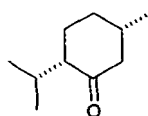
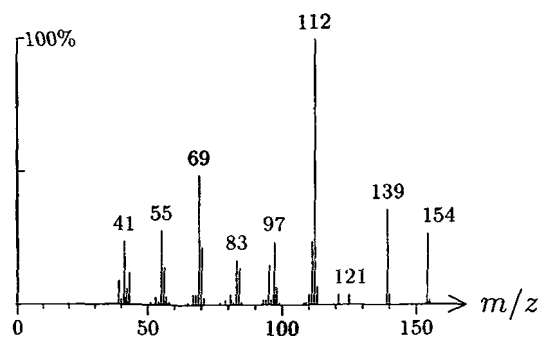
1164 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 920  
chrysanthemyl alcohol, *cis*-



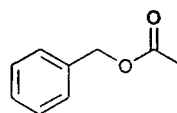
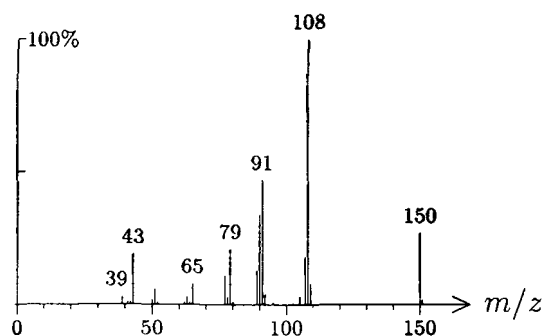
1164 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1597 007299-40-3  
terpineol, *trans*- $\beta$ -



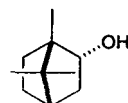
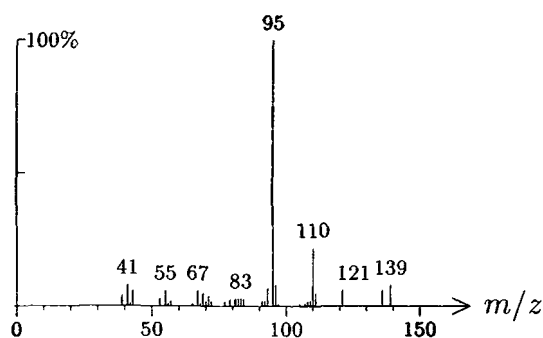
1165 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 25 000491-07-6  
menthone, *iso*-



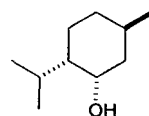
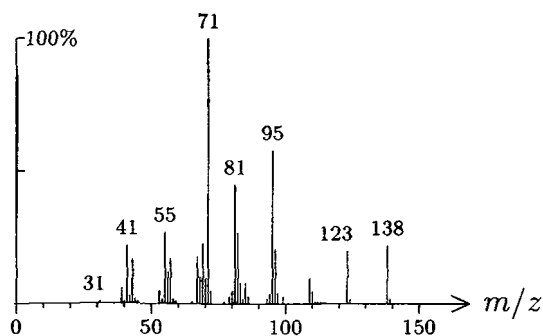
1165 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 150 97 000140-11-4  
benzyl acetate



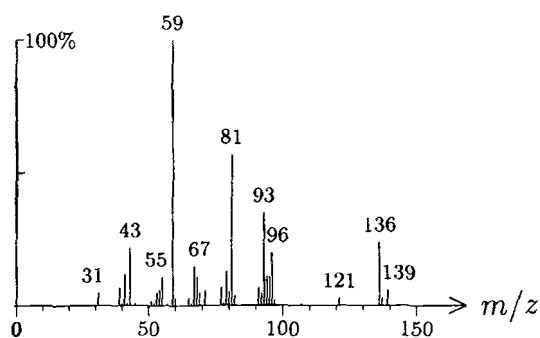
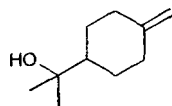
1166 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 42 000507-70-0  
borneol



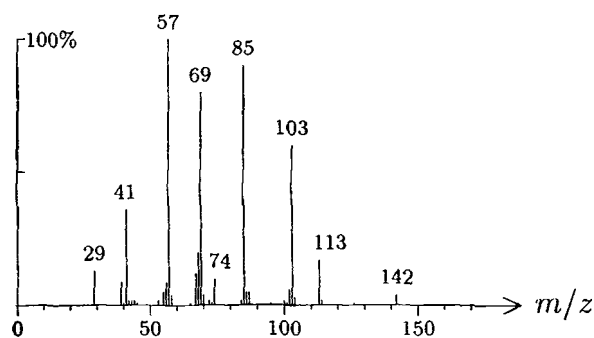
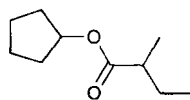
1166 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 245 000491-01-0  
menthol, *neo*-



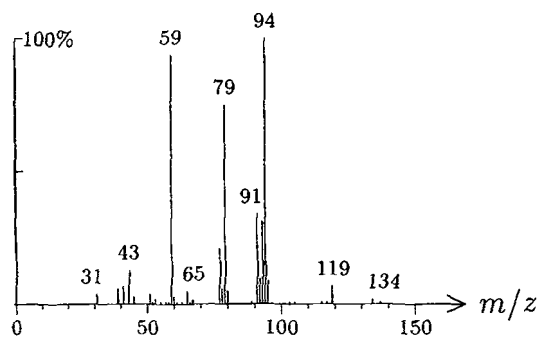
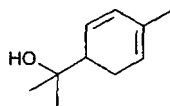
1167 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 781 007299-42-5  
terpineol,  $\delta$ -



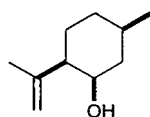
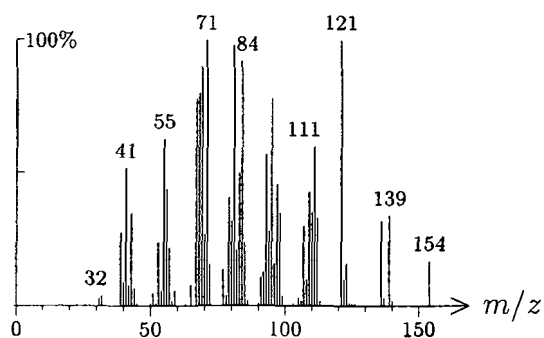
1167 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1301  
cyclopentyl 2-methylbutanoate



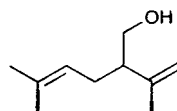
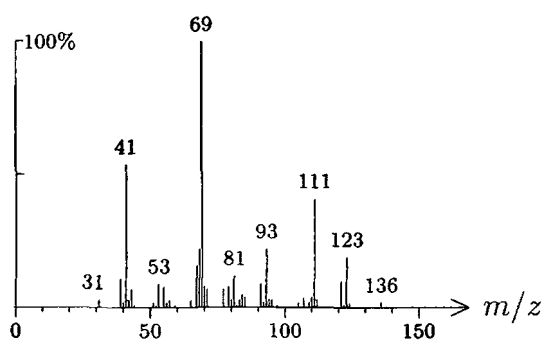
1168 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 389  
mentha-1,5-dien-8-ol, *para*-



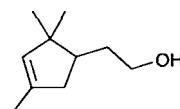
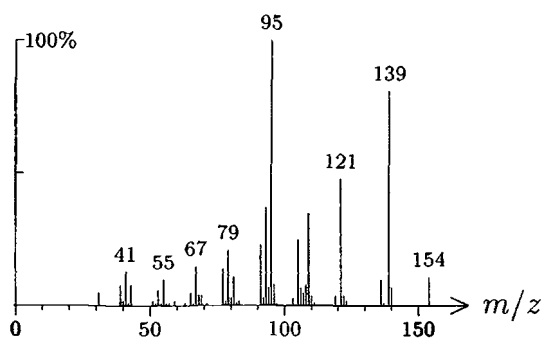
1168 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1031 021290-09-5  
isopulegol, *neo*-iso-



1168 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1038 000498-16-8  
lavandulol

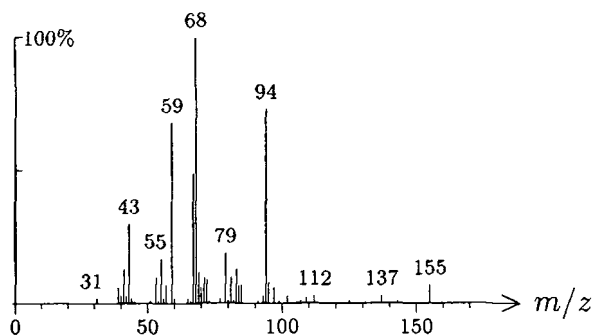
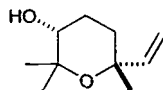


1169 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1393 080514-13-2  
campholenol,  $\gamma$ -

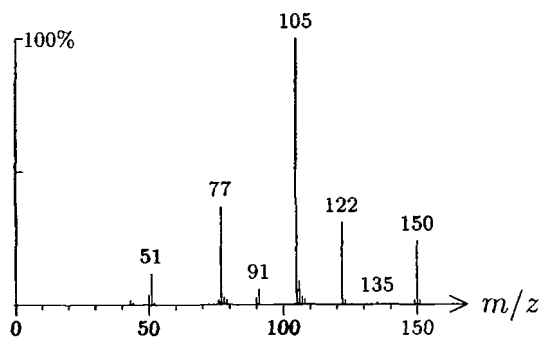
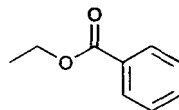




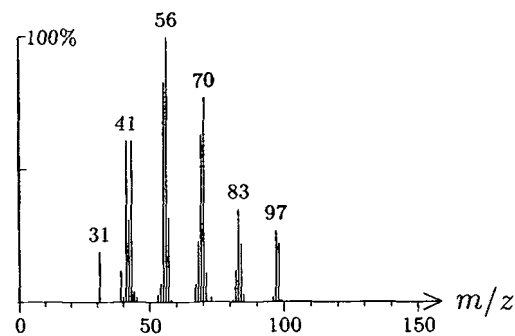
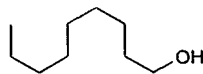
1170  $C_{10}H_{18}O_2$  170 663 014009-71-3  
pyranolinalool oxide, *cis*-



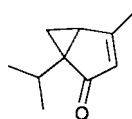
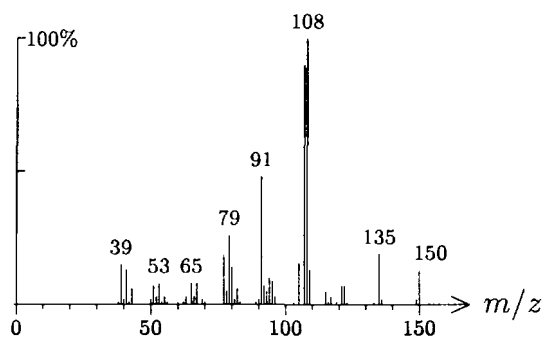
1171  $C_9H_{10}O_2$  150 1608 000093-89-0  
ethyl benzoate



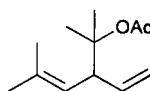
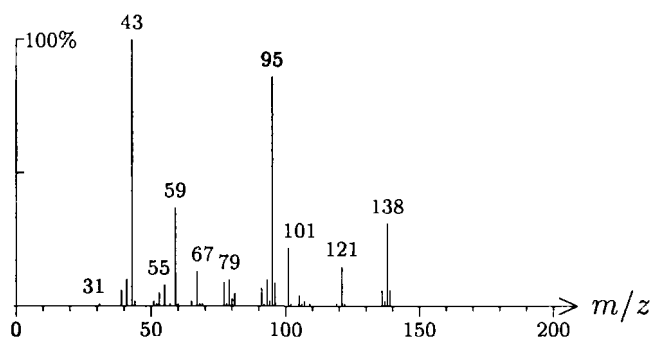
1172  $C_9H_{20}O$  144 1207 000143-08-8  
nonanol, *n*-



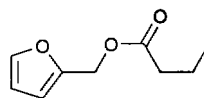
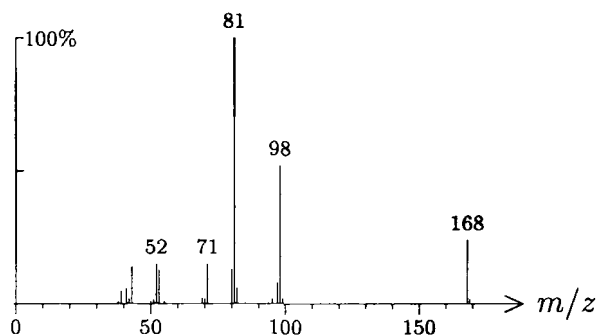
1172 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 537 024545-81-1  
umbellulone



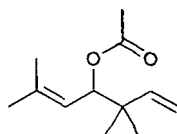
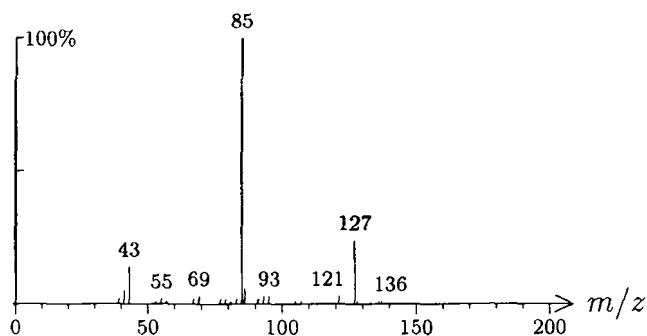
1173 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 721 079507-88-3  
santolina alcohol acetate



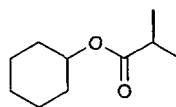
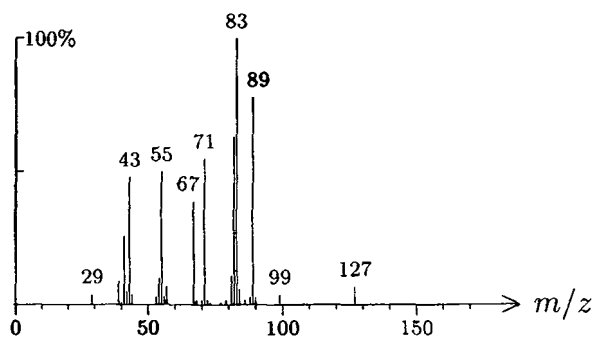
1174 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> 168 151 000623-21-2  
furfuryl butanoate



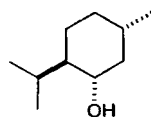
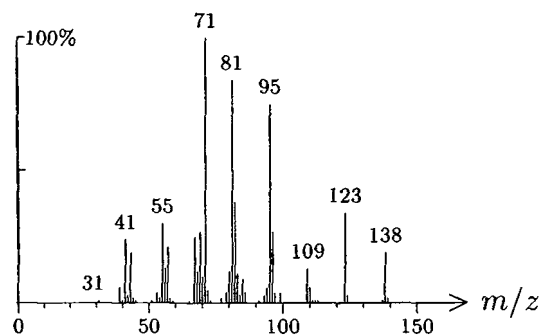
1174 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 354 003465-88-1  
 artemisia alcohol acetate



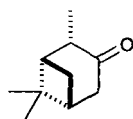
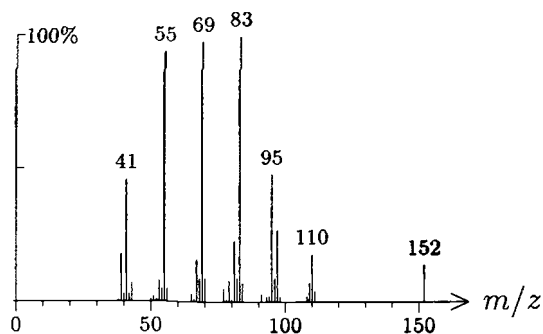
1174 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1241 001129-47-1  
 cyclohexyl isobutanoate



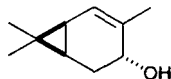
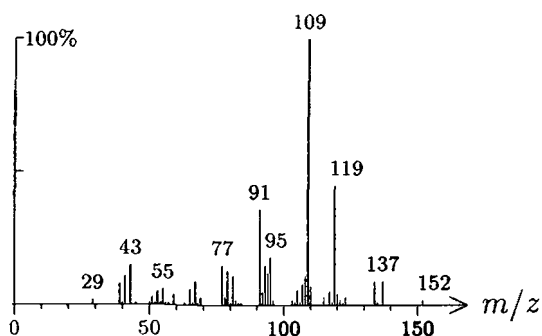
1175 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 65 000089-78-1  
 menthol



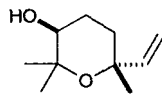
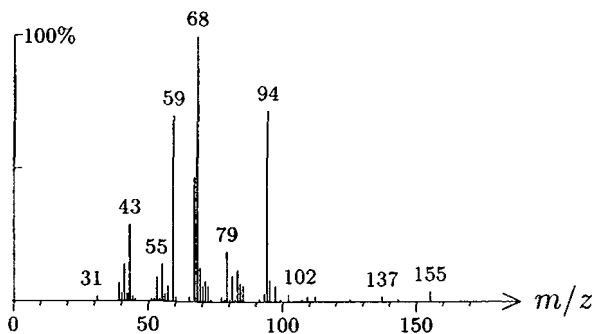
1175 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 262 015358-88-0  
pinocamphone, *iso*-



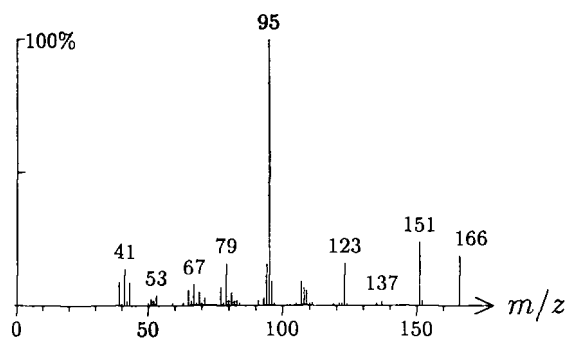
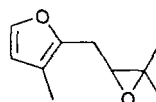
1175 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1421  
car-2-en-4-ol, *trans*-



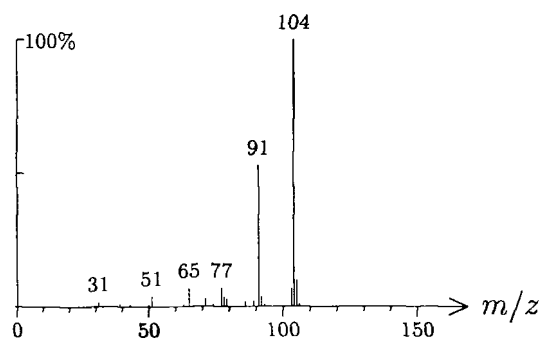
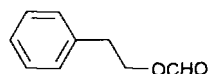
1175 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 664 041720-62-1  
pyranolinalool oxide, *trans*-



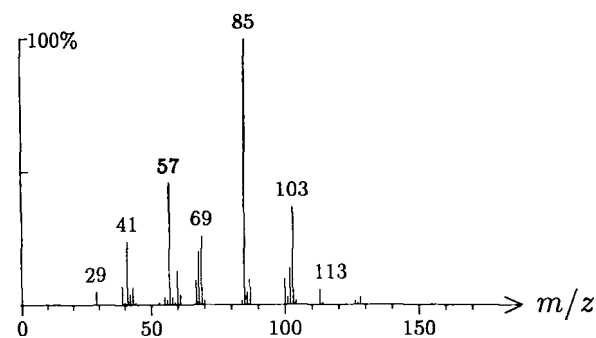
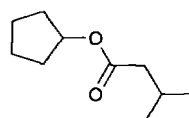
1176  $C_{10}H_{14}O_2$  166 1602  
 rose furan epoxide



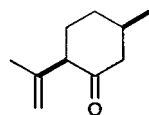
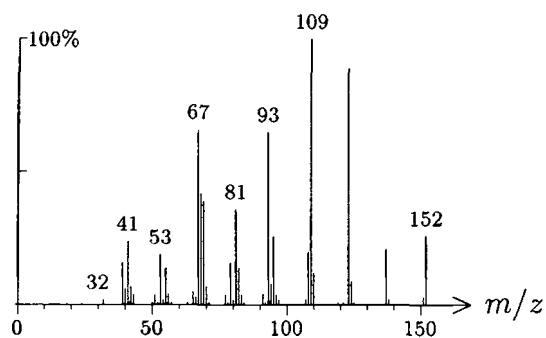
1176  $C_9H_{10}O_2$  150 210 000104-62-1  
 phenyl ethyl formate, 2-



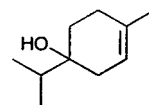
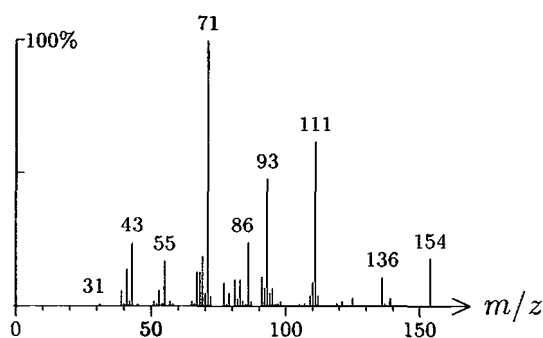
1176  $C_{10}H_{18}O_2$  170 1300  
 cyclopentyl 3-methylbutanoate



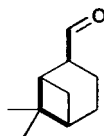
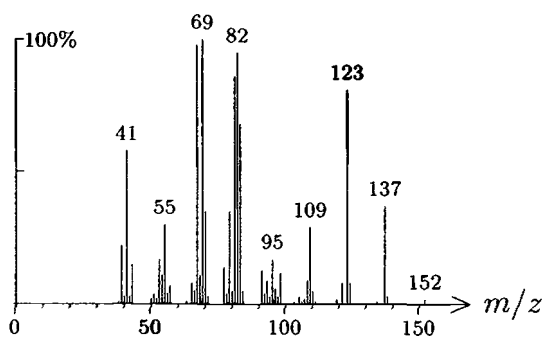
1177 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1571  
isopulegone, *cis*-



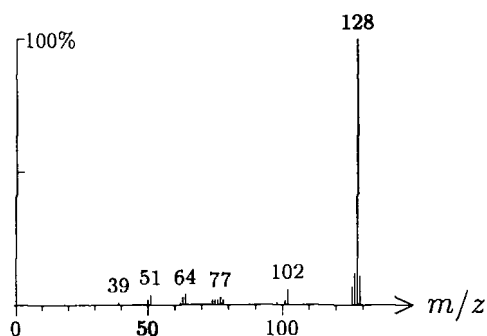
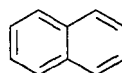
1177 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 43 000562-74-3  
terpinen-4-ol



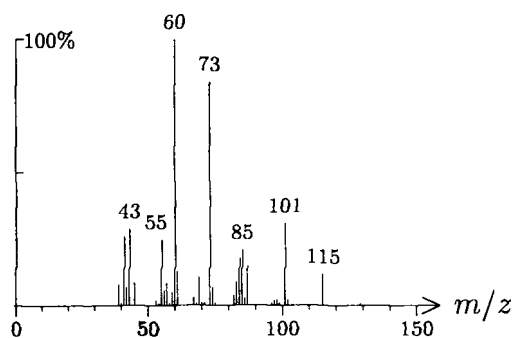
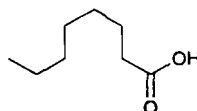
1181 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 725  
myrtanal, *cis*-



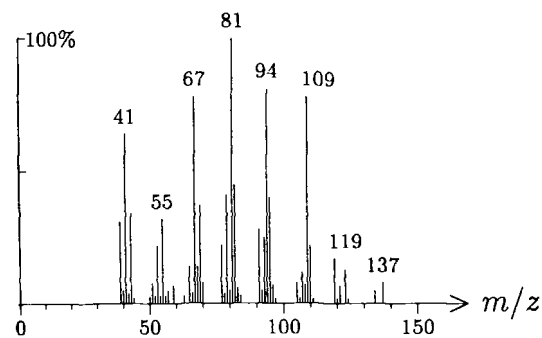
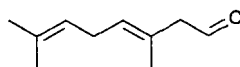
1181  $C_{10}H_8$  128 975 000091-20-3  
naphthalene



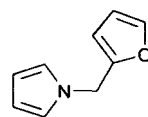
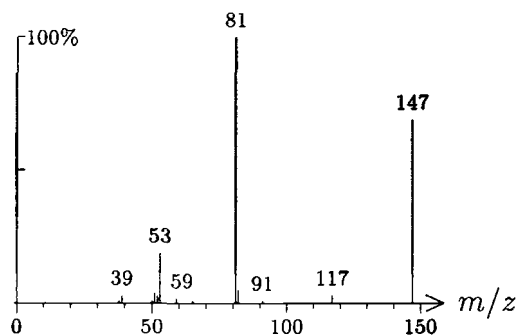
1182  $C_8H_{16}O_2$  144 1520 000124-07-2  
octanoic acid



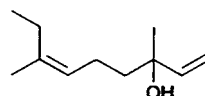
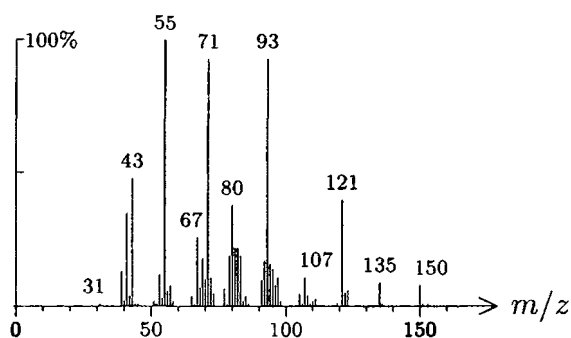
1183  $C_{10}H_{16}O$  152 812  
isogeranial



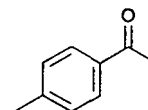
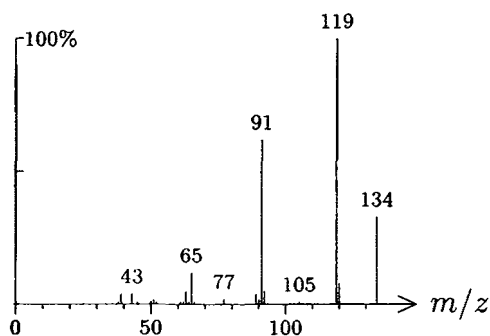
1183 C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO 147 1639 001438-94-4  
pyrrole, 1H-1-(2-furanylmethyl)-



1183 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O 168 1025 010339-55-6  
ethyl linalool, (Z)-

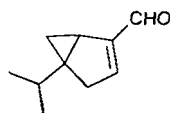
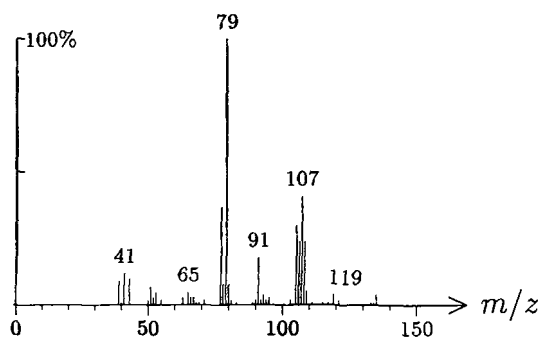


1184 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O 134 273 000122-00-9  
methylacetophenone, *para*-

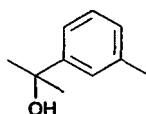
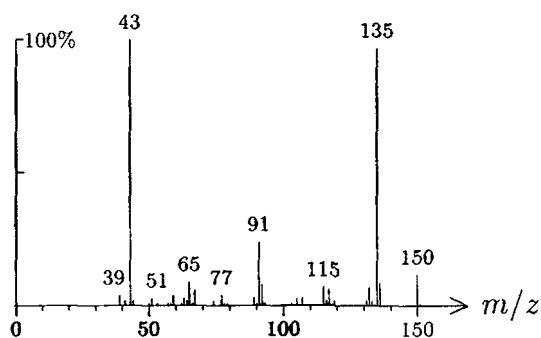




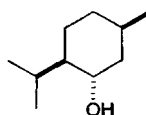
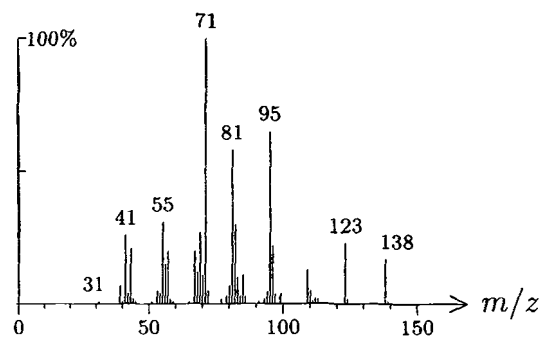
1184 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 930 057129-54-1  
 thujenal



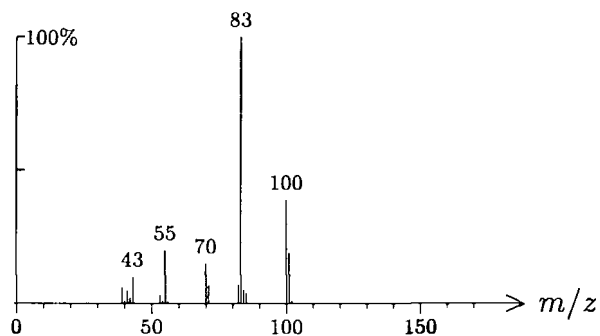
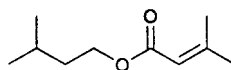
1184 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 382  
 cymen-8-ol, *meta*-



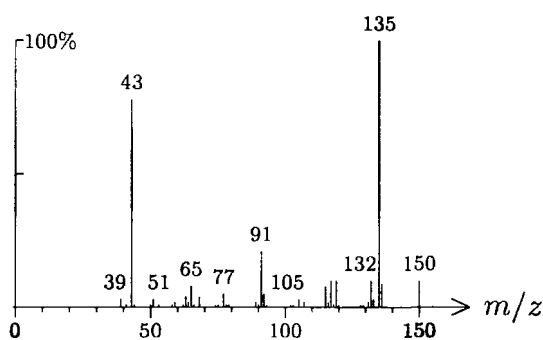
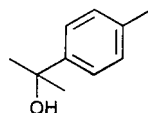
1184 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 246 000490-99-3  
 menthol, *iso*-



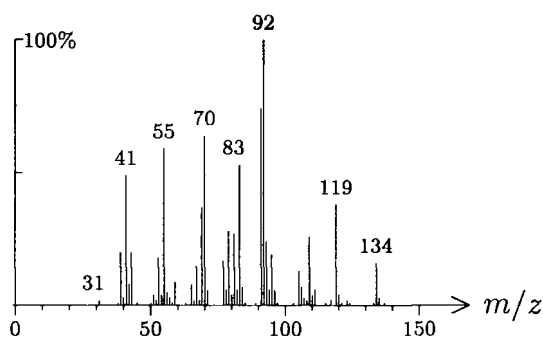
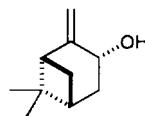
1185 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1068 056922-73-7  
pentyl 3-methyl-2-butenate, *iso*-



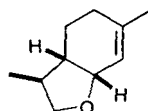
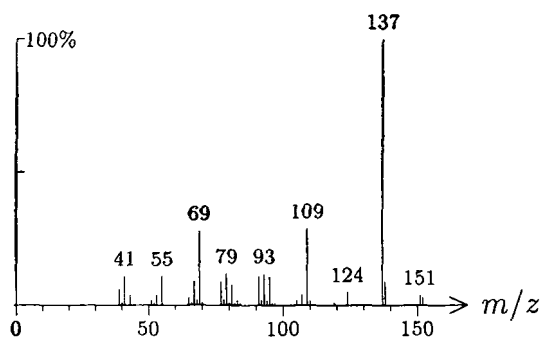
1186 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 383  
cymen-8-ol, *para*-



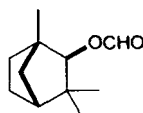
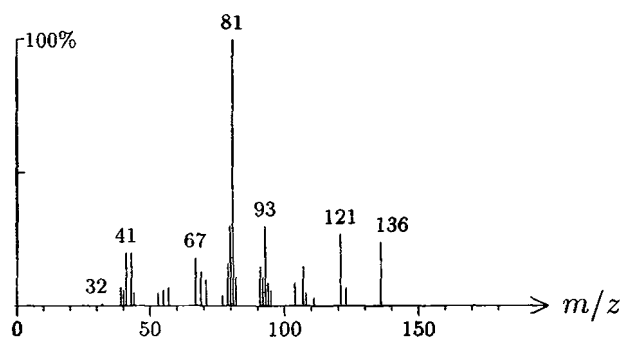
1186 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 258 019889-99-7  
pinocarveol, *cis*-



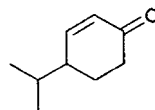
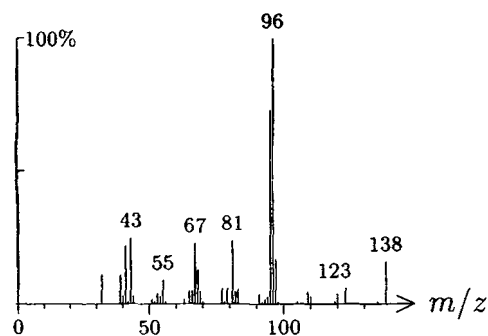
1186  $C_{10}H_{16}O$  152 1182 074410-10-9  
dill ether



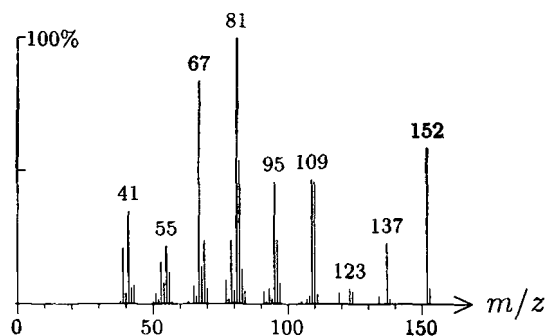
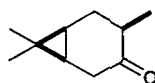
1187  $C_{11}H_{18}O_2$  182 1503  
fenchyl formate,  $\beta$ -



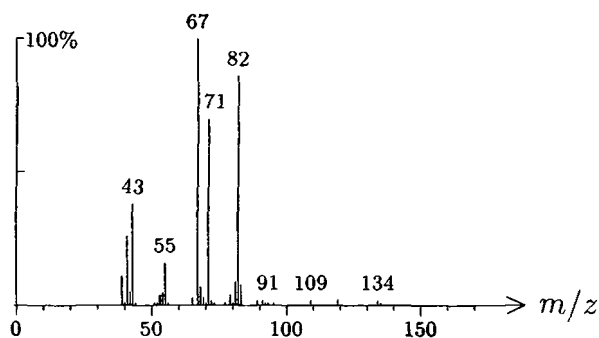
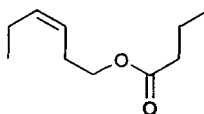
1187  $C_9H_{14}O$  138 1181 000500-02-7  
cryptone



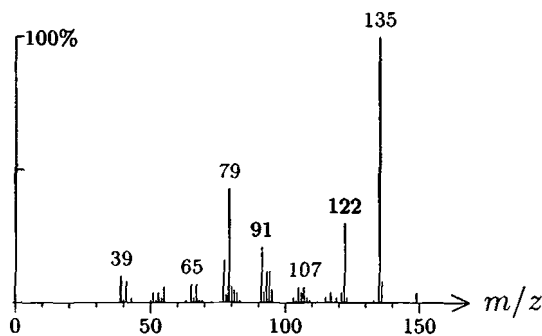
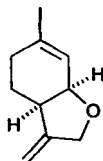
1187  $C_{10}H_{16}O$  152 816  
 caran-4-one, *iso*-



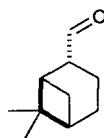
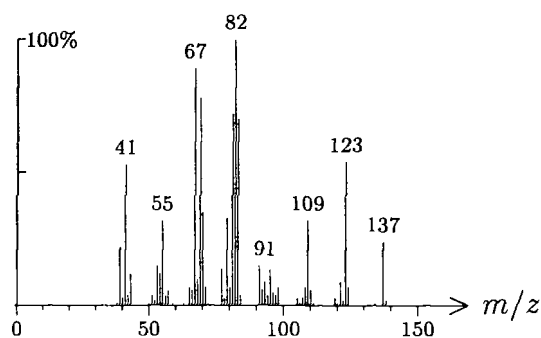
1187  $C_{10}H_{18}O_2$  170 938 016491-36-4  
 hex-3-enyl butanoate, (*Z*)-



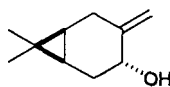
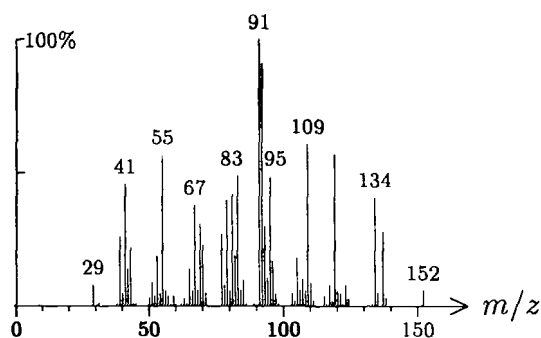
1188  $C_{10}H_{14}O$  150 874  
 mentha-1,8(10)-diene, 3,9-epoxy, *para*-,  
 (*3R^\**,*4R^\**)-



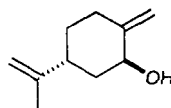
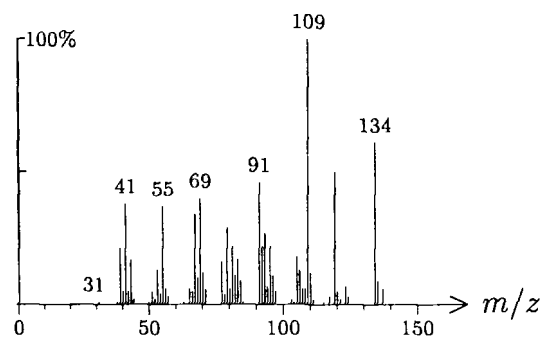
1188 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 726  
myrtanal, *trans*-



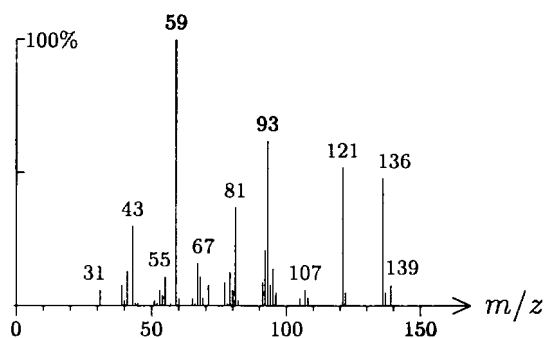
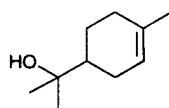
1190 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1422 001753-35-1  
car-3(10)-en-4-ol, *trans*-



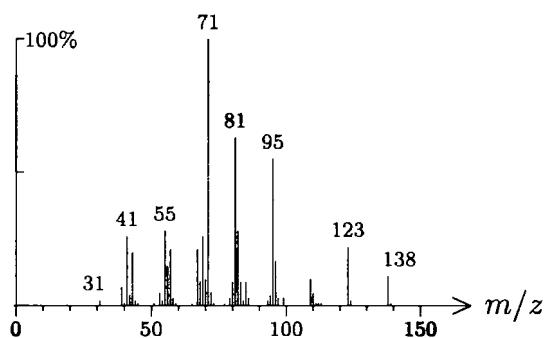
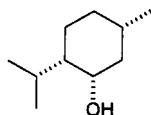
1191 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 274 021391-84-4  
mentha-1(7),8-dien-2-ol, *para*-, *trans*-



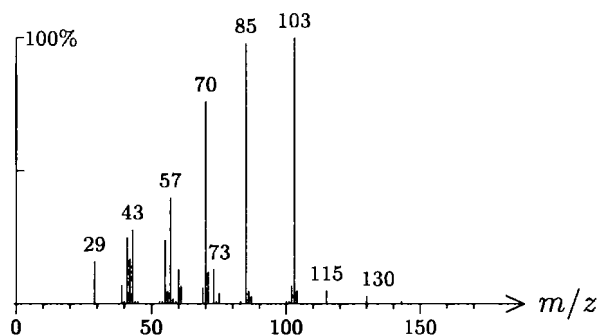
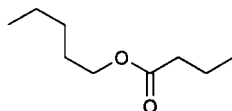
1191 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 44 000098-55-5  
 terpineol,  $\alpha$ -



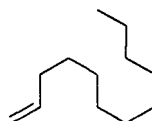
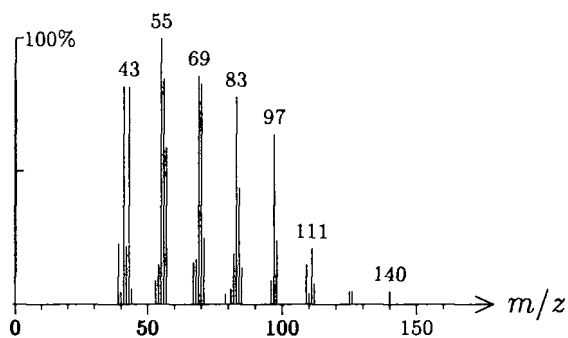
1191 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 1572 000491-02-1  
 menthol, *neo*-iso-



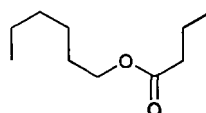
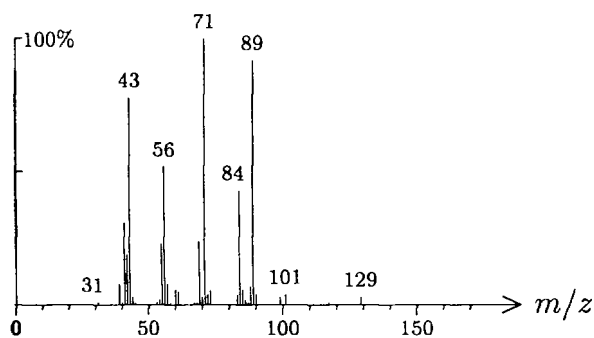
1192 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1273 002173-56-0  
 pentyl pentanoate, *n*-



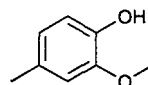
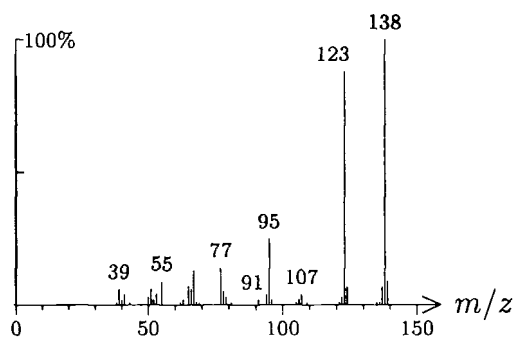
1192 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> 168 431 000112-41-4  
dodec-1-ene



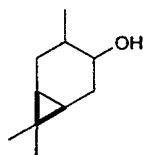
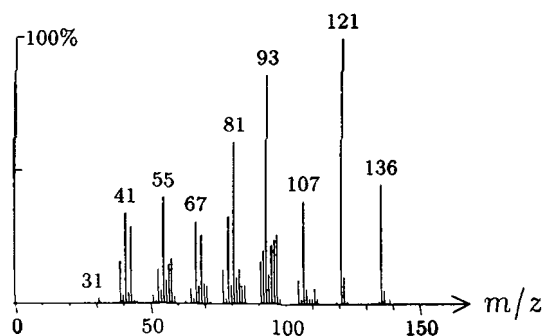
1193 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 489 002639-63-6  
hexyl butanoate, *n*-



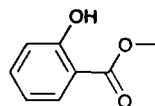
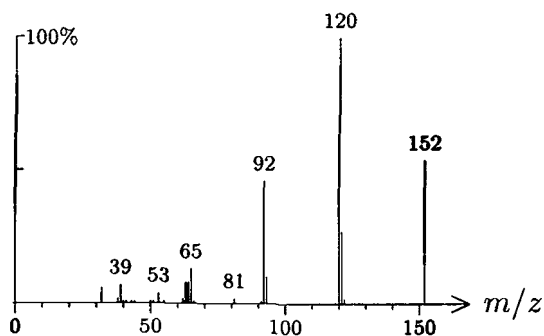
1193 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 138 976 000093-51-6  
cresol, 2-methoxy-*para*-



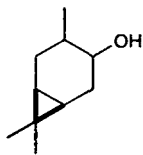
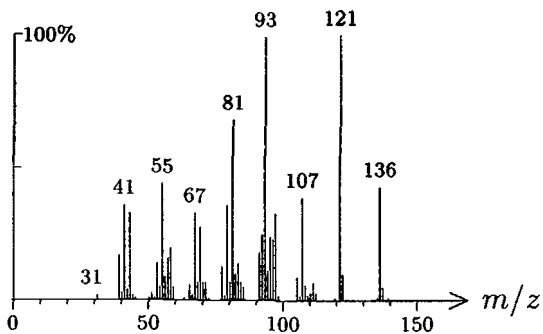
1193 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 900  
caran-4-ol



1193 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 152 432 000119-36-8  
methyl salicylate

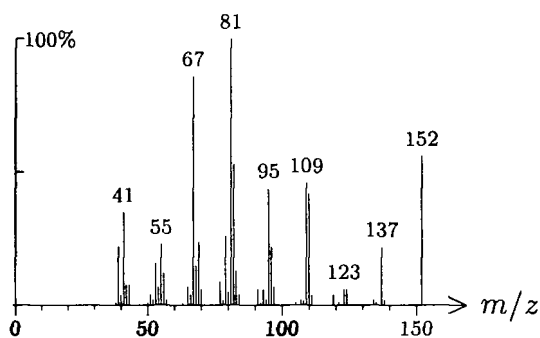
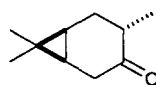


1194 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 901  
caran-4-ol (isomer)

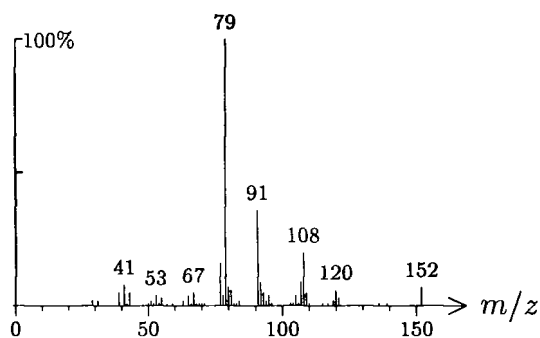
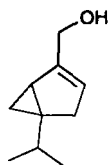




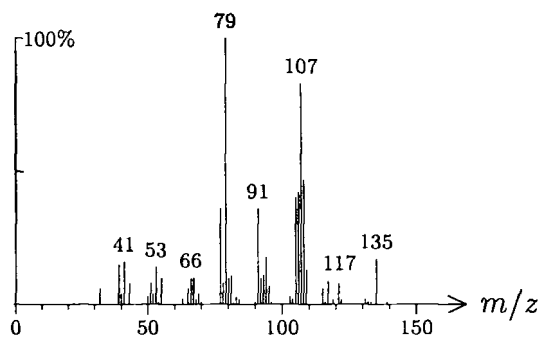
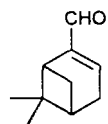
1194 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 817  
caran-4-one



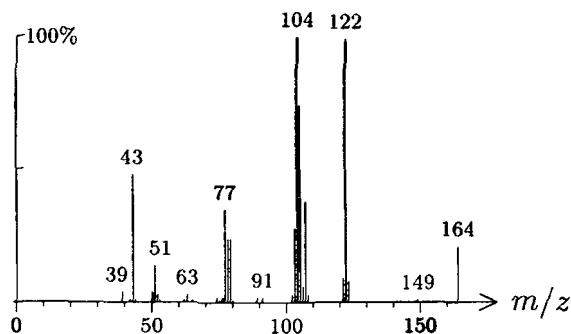
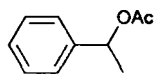
1194 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1438  
thujenol



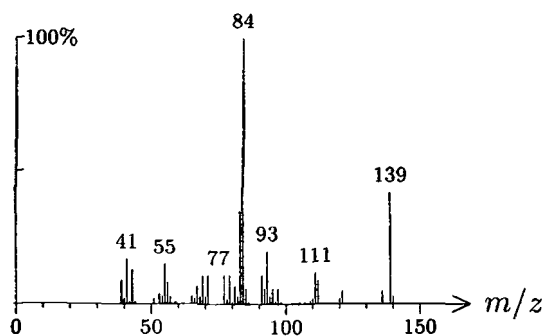
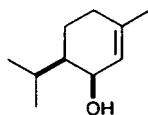
1195 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 1397 000564-94-3  
myrtenal



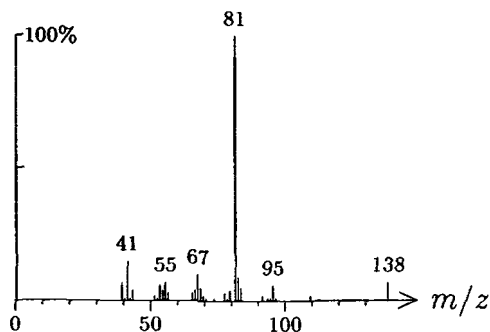
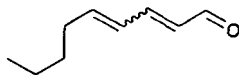
1195 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 164 572 000093-92-5  
phenyl ethyl acetate, 1-



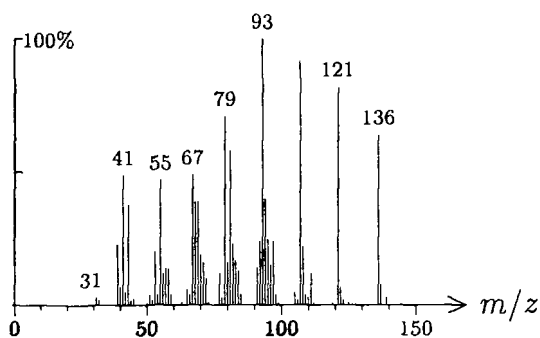
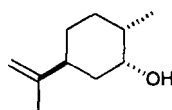
1195 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1016 034350-53-3  
piperitol, *cis*-



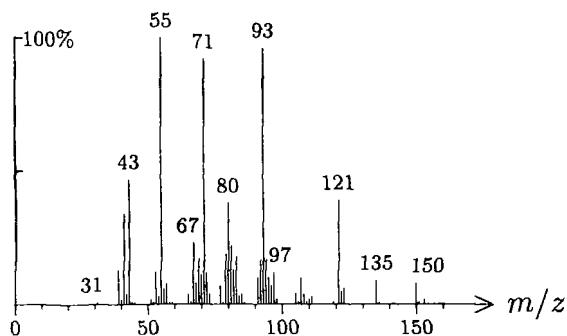
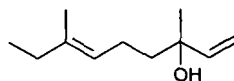
1195 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 1510  
nona-2,4-dienal, (*E,Z*)- or (*Z,E*)-



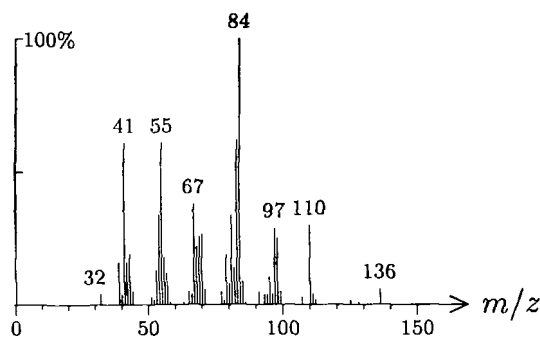
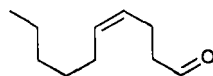
1196  $C_{10}H_{18}O$  154 1483 018675-33-7  
carveol, dihydro-neo-



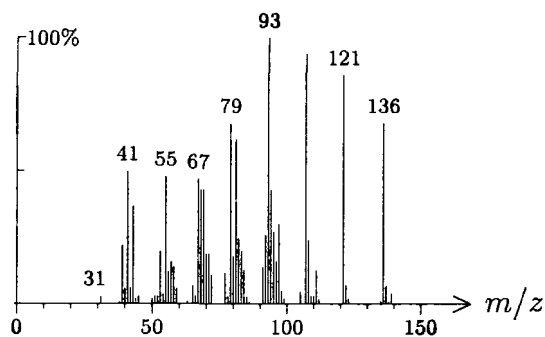
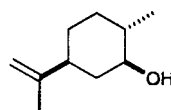
1196  $C_{11}H_{20}O$  168 1026  
ethyl linalool (*E*)-



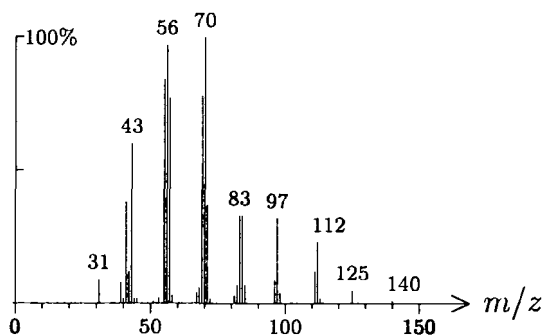
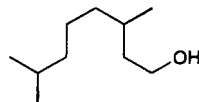
1196  $C_{10}H_{18}O$  154 523 021662-09-9  
dec-4-enal, (*Z*)-



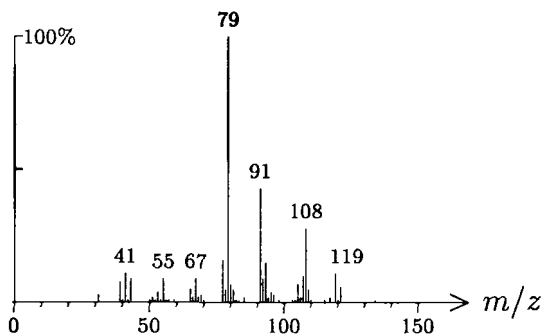
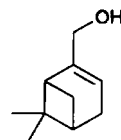
1196 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 250 038049-26-2  
carveol, dihydro-



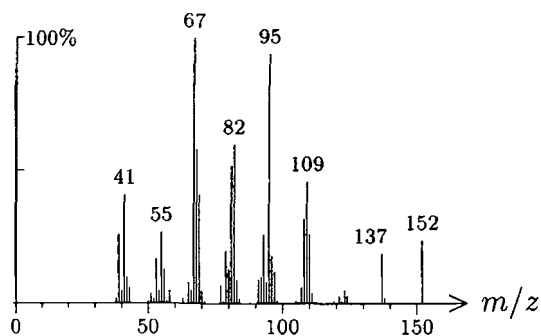
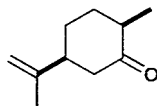
1197 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O 158 831 000106-21-8  
citronellol, dihydro-



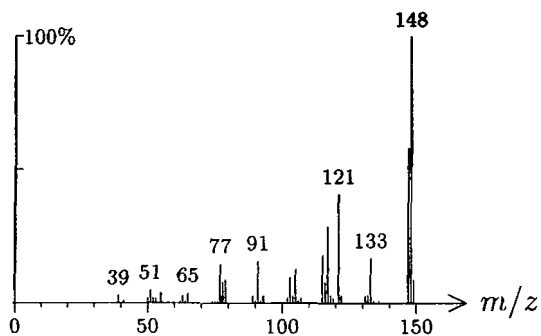
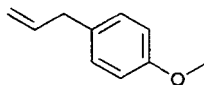
1197 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 263 000515-00-4  
myrtenol



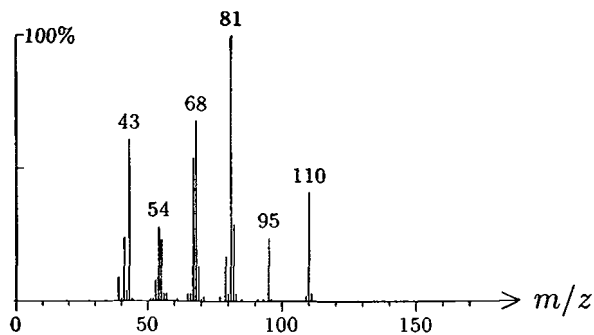
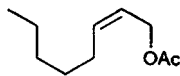
1198 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1183 007764-50-3  
 dihydrocarvone, *cis*-



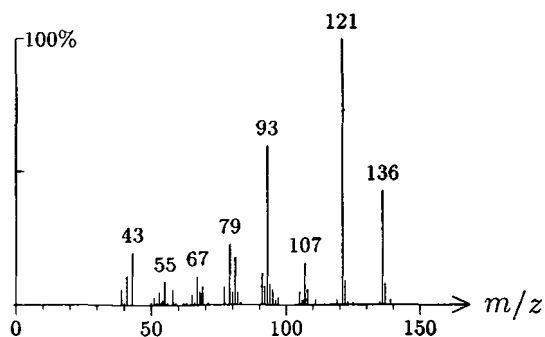
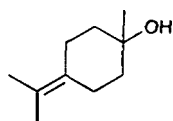
1199 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O 148 66 000140-67-0  
 methyl chavicol



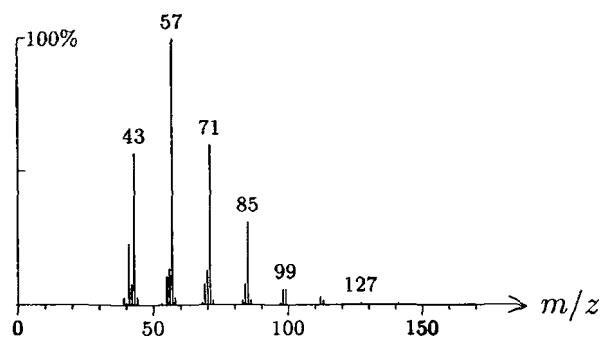
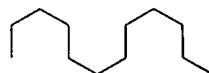
1199 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 461  
 oct-2-en-1-ol acetate, (*Z*)-



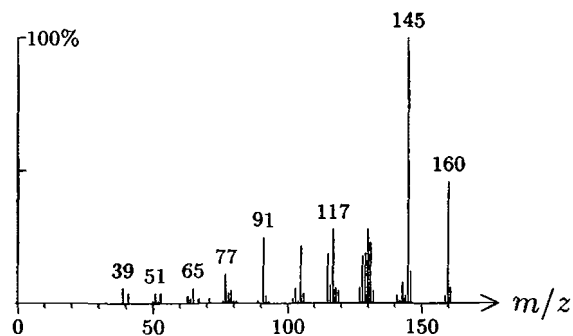
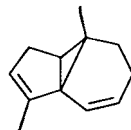
1199 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1537 000586-81-2  
terpineol,  $\gamma$ -



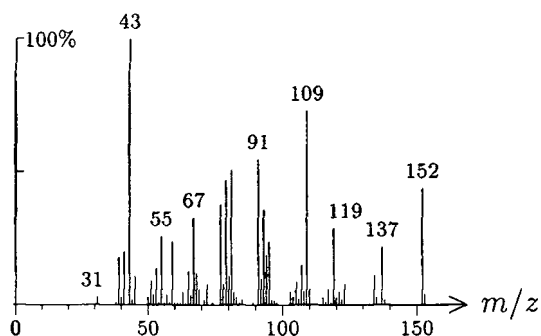
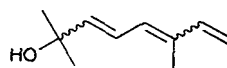
1200 C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> 170 741 000112-40-3  
dodecane,  $n$ -



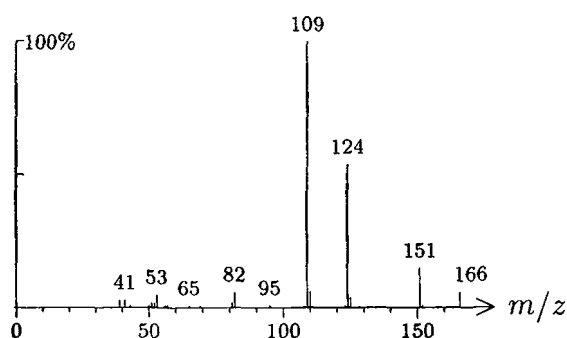
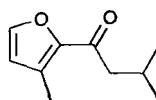
1202 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> 160 1122  
trinoranastreptene



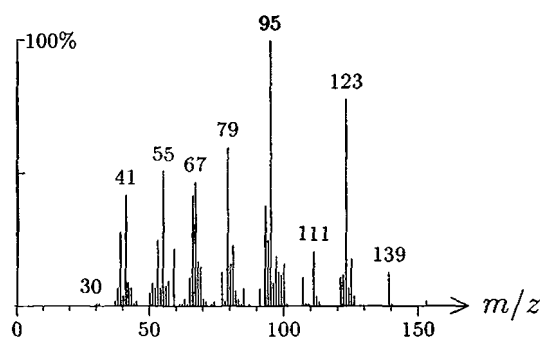
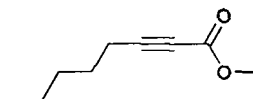
1202 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1056  
 octa-3,5,7-triene-2-ol, 2,6-dimethyl- (isomer 1)



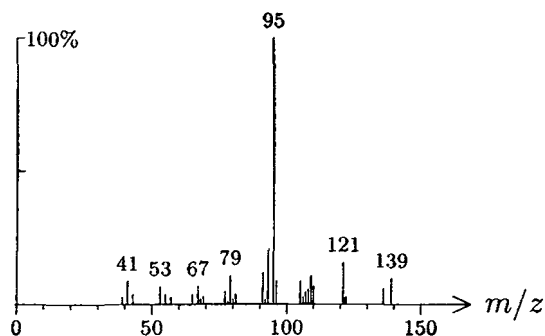
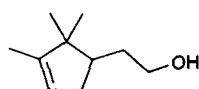
1203 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 166 1094 000488-05-1  
 elsholtzia ketone



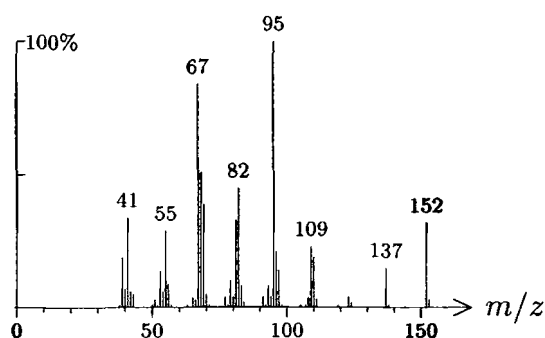
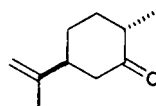
1204 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 154 593 000111-12-6  
 folione



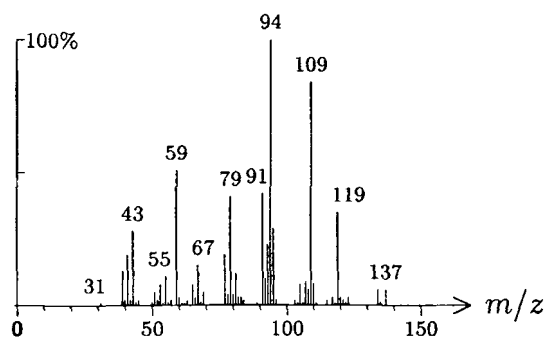
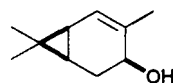
1204 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1469  
camphenol,  $\alpha$ -



1205 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1184 005948-04-9  
carvone, dihydro-, *trans*-

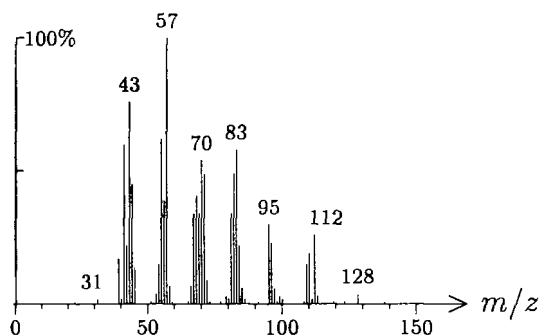
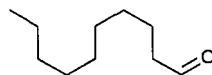


1205 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 259  
car-2-en-4-ol, *cis*-

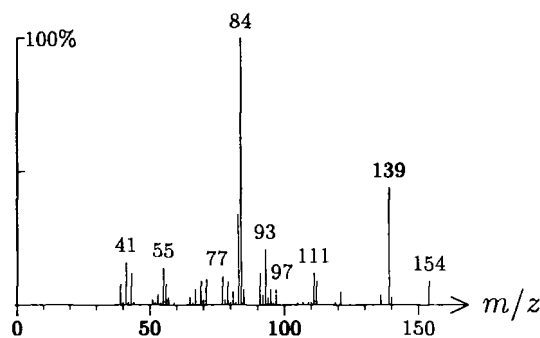
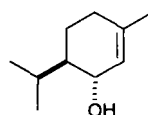




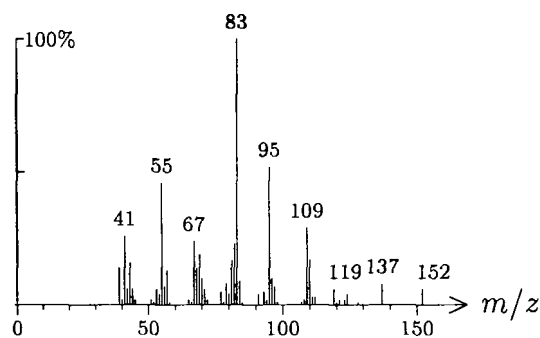
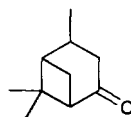
1206 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 330 000112-31-2  
 decanal



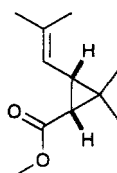
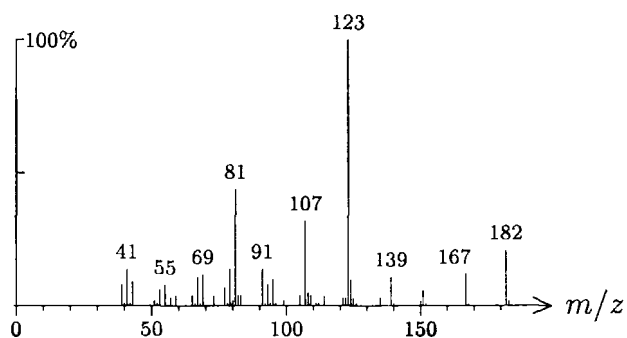
1207 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1017 016721-39-4  
 piperitol, *trans*-



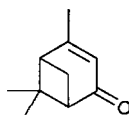
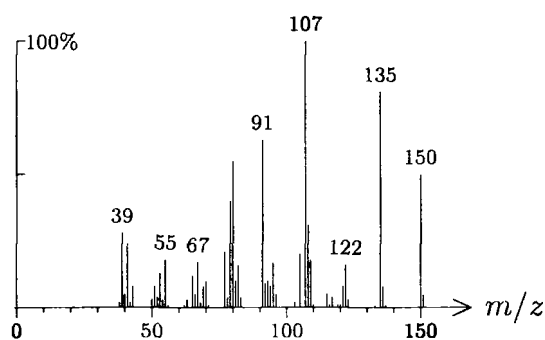
1207 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1528  
 verbanone



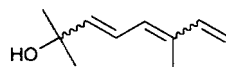
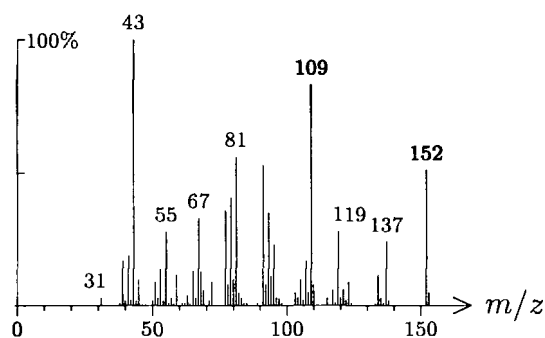
1209 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 922  
methyl chrysanthemate, *cis*-



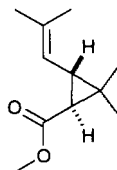
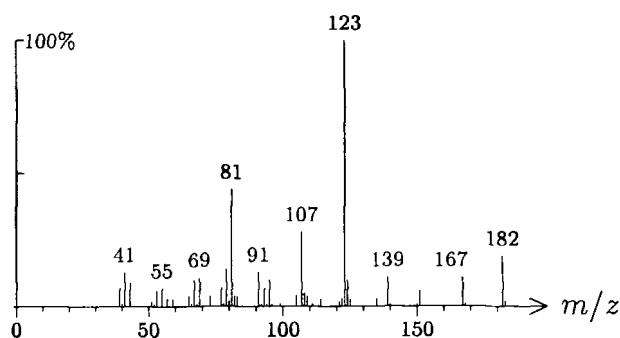
1210 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 1187 000080-57-9  
verbenone



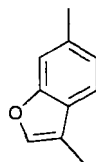
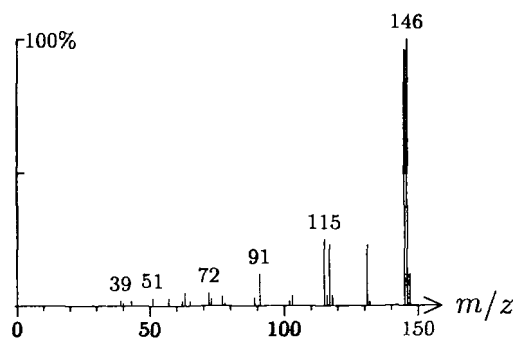
1210 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1057  
octa-3,5,7-triene-2-ol, 2,6-dimethyl- (isomer 2)



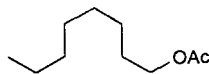
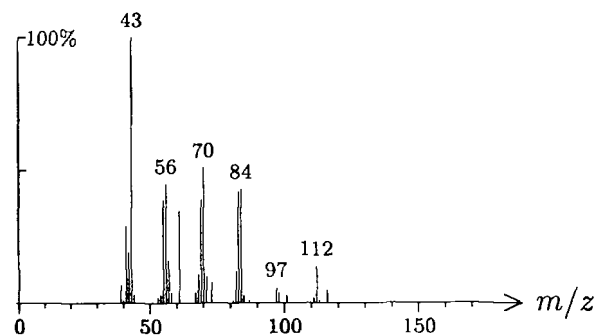
1213 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 921  
methyl chrysanthemate, *trans*-



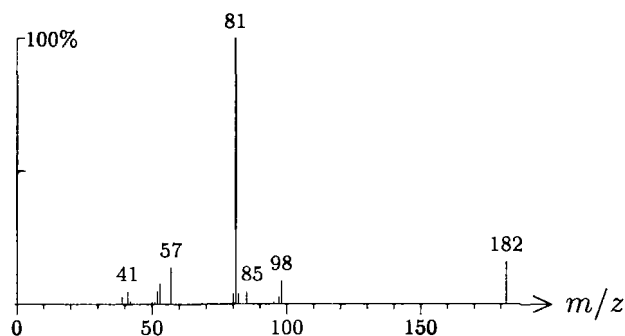
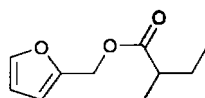
1213 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O 146 879  
benzofuran, 3,6-dimethyl-



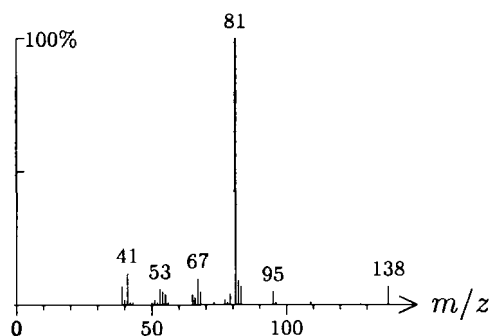
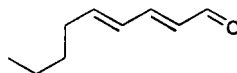
1213 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 460 000112-14-1  
octyl acetate, *n*-



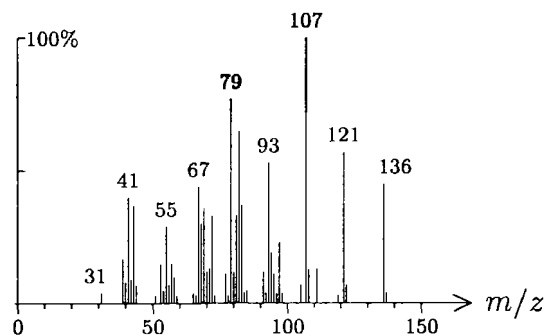
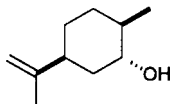
1213 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 182 171  
furfuryl 2-methylbutanoate



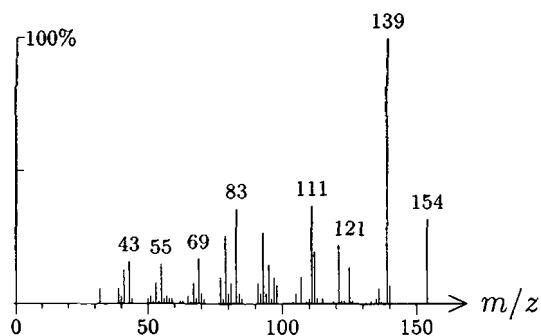
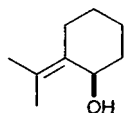
1214 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O 138 331 006750-03-4  
nona-2,4-dienal, (2*E*,4*E*)-



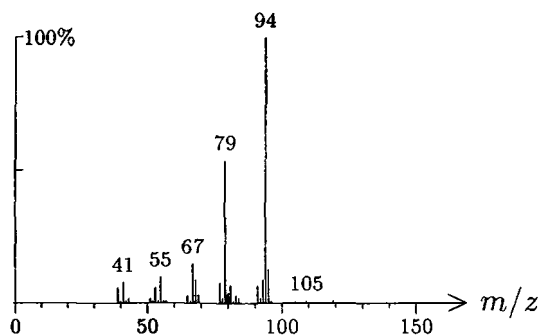
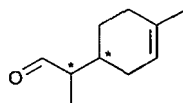
1215 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1484 018675-35-9  
carveol, dihydro, -iso-



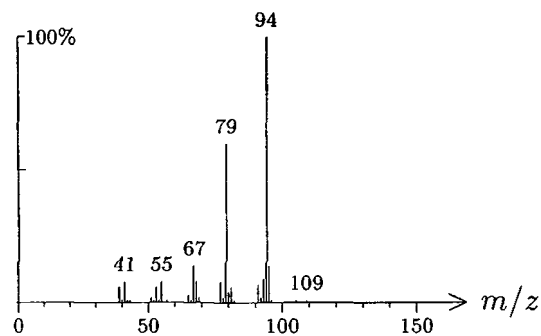
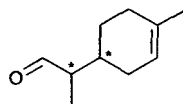
1215 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1410 022472-79-3  
pulegol, *trans*-



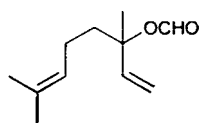
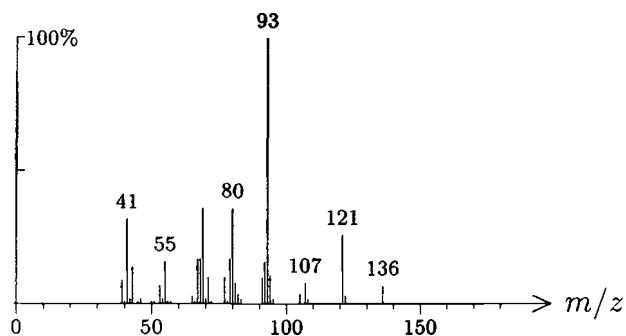
1215 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 447 029548-14-9  
menth-1-en-9-al, *para*-



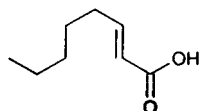
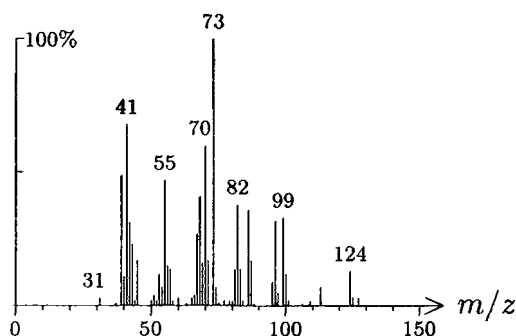
1217 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 448 029548-14-9  
menth-1-en-9-al, *para*- (isomer)



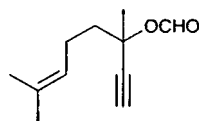
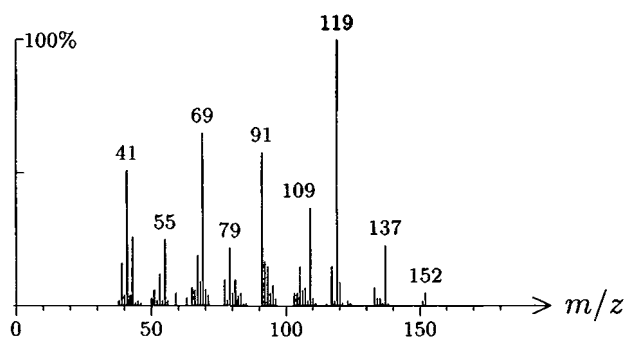
1217 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 133 000115-99-1  
linalyl formate



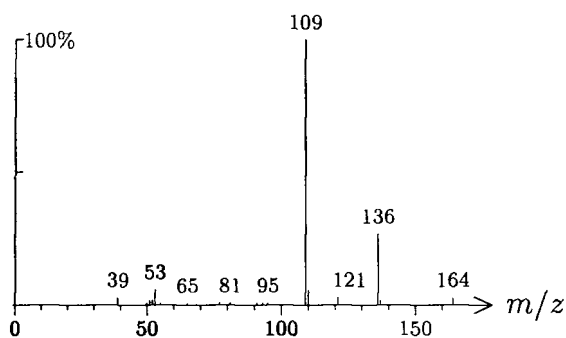
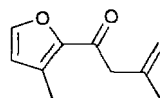
1217 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 142 1522 001871-67-6  
oct-2-enoic acid, (E)-



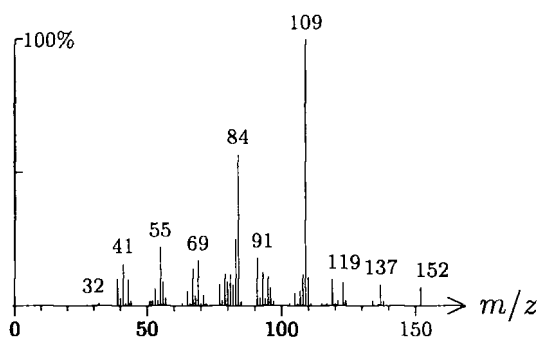
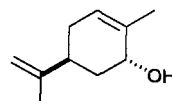
1218 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 180 132  
linalyl formate, dehydro-



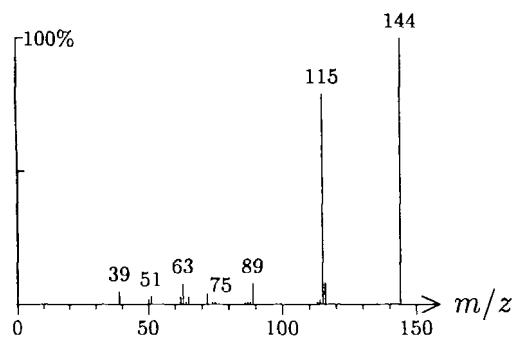
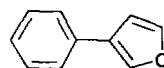
1218 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 164 1095 078173-38-3  
 elsholtzia ketone,  $\alpha$ -dehydro-



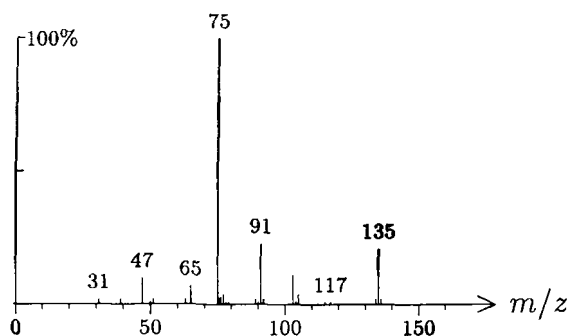
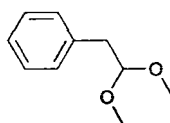
1219 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 248 001197-07-5  
 carveol, *trans*-



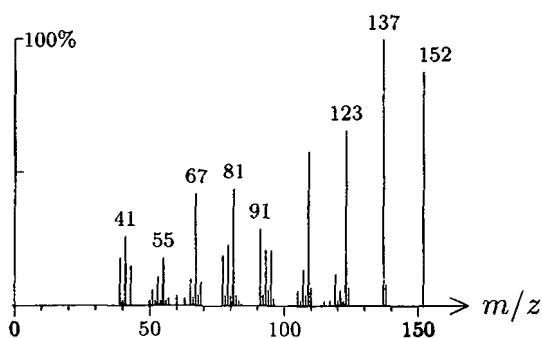
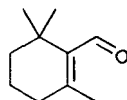
1220 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O 144 1638 013679-41-9  
 furan, 3-phenyl-



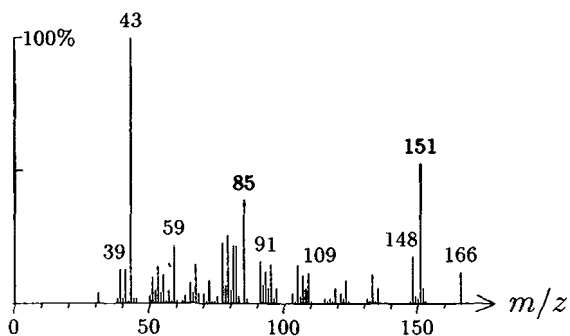
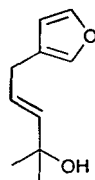
1220 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 166 620 000101-48-4  
phenyl acetaldehyde dimethyl acetal



1220 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 449 000432-25-7  
cyclocitral, β-

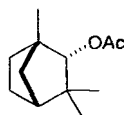
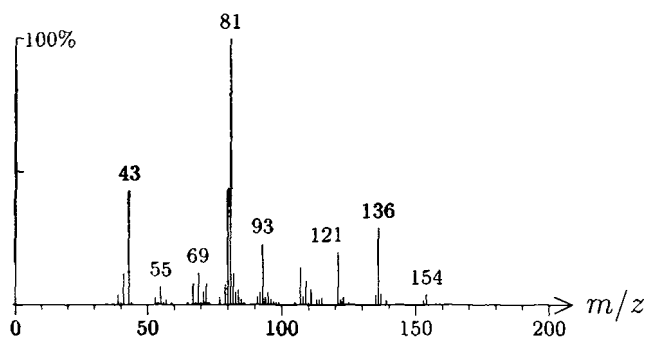


1221 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 166 954 081678-53-7  
pent-3-en-2-ol, 5-(3-furyl)-2-methyl-

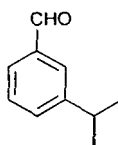
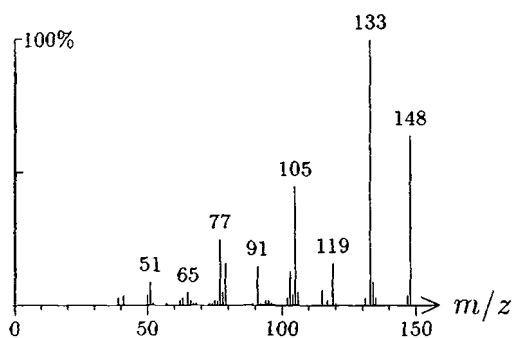




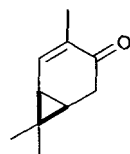
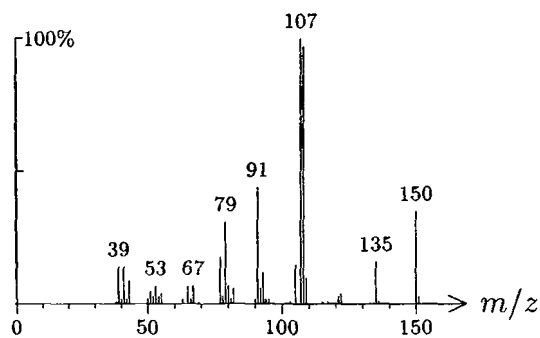
1221 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 98 004057-31-2  
fenchyl acetate, α-



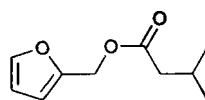
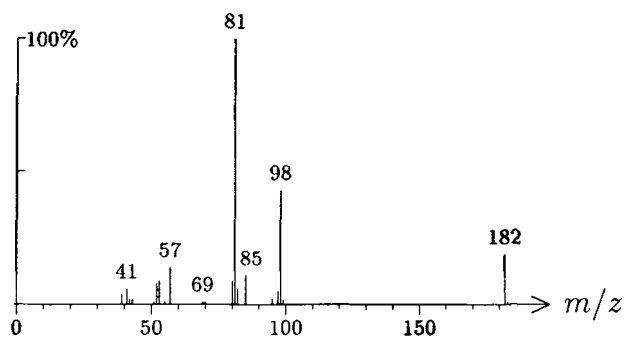
1222 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O 148 332  
benzaldehyde, 3-isopropyl-



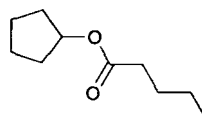
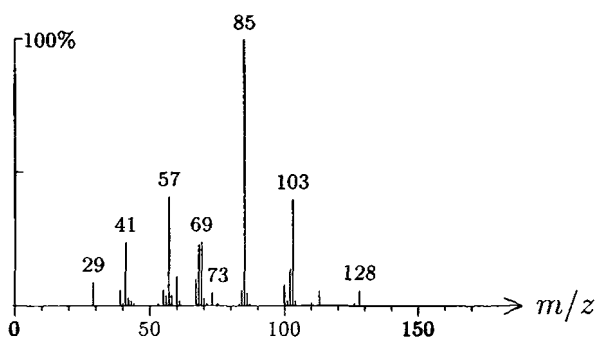
1223 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 268  
car-2-en-4-one



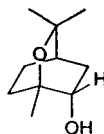
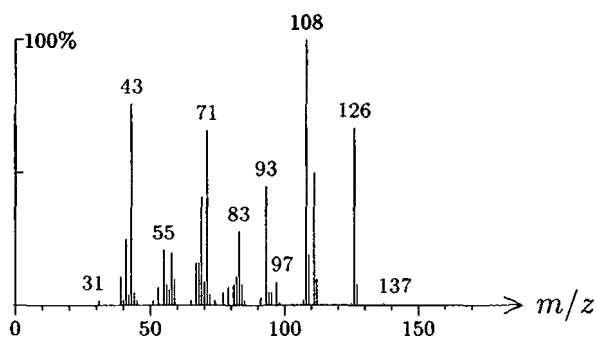
1223 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 182 172 013678-60-9  
furfuryl 3-methylbutanoate



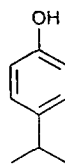
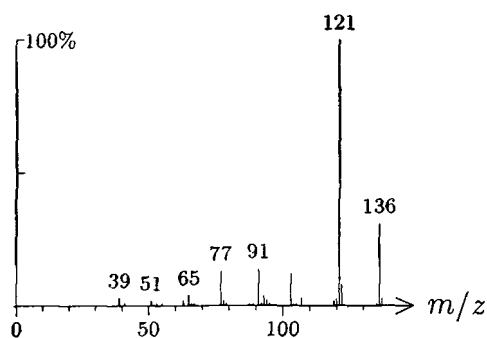
1224 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1272 005451-99-0  
cyclopentyl pentanoate



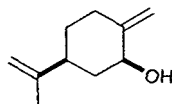
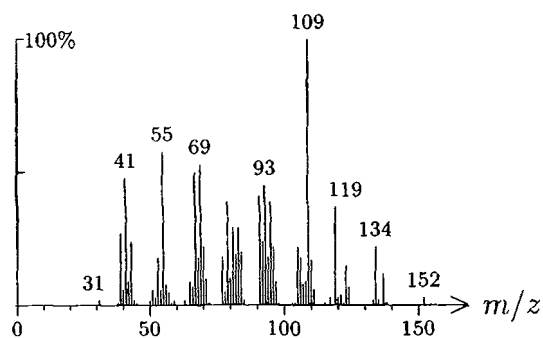
1224 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1190  
1,8-cineol, 2-exo-hydroxy-



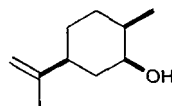
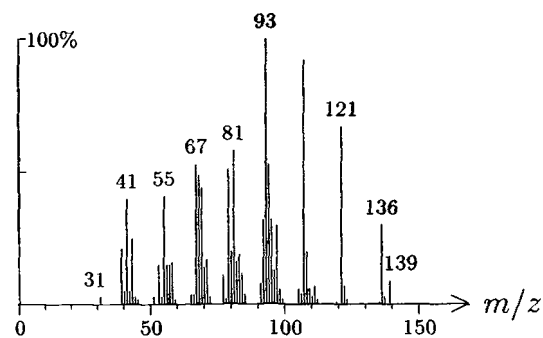
1227 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O 136 1035 000099-89-8  
austrolol



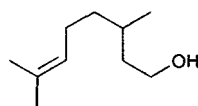
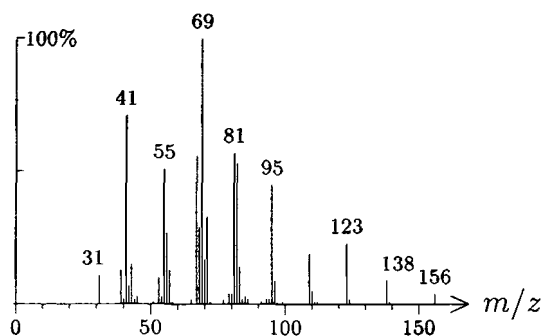
1228 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 269 022626-43-3  
mentha-1(7),8-dien-2-ol, *para*-, *cis*-



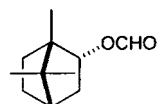
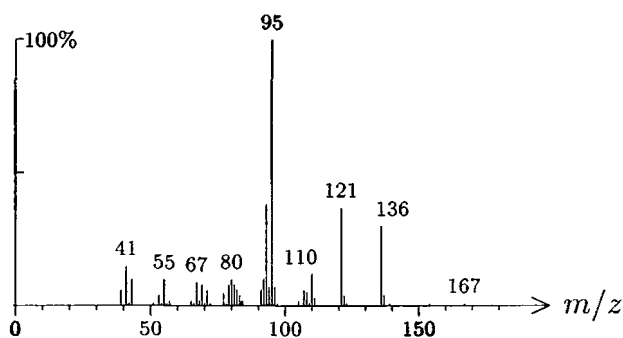
1229 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 249 018675-34-8  
carveol, dihydro-, *neo*-iso-



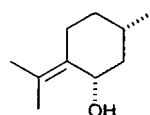
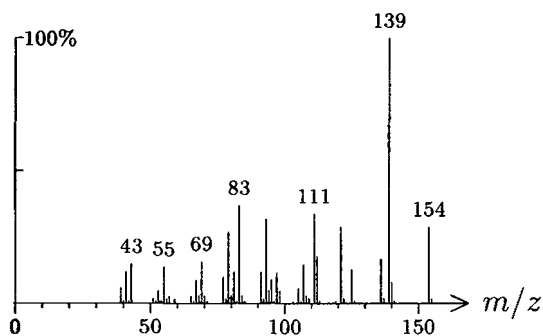
1229 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 284 000106-22-9  
citronellol



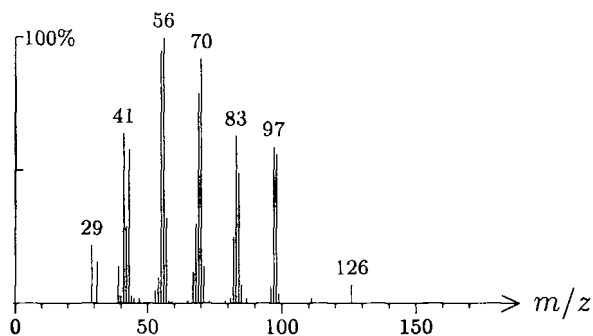
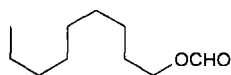
1229 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 134 007492-41-3  
bornyl formate



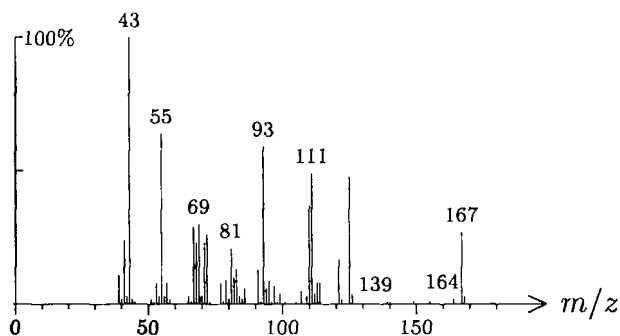
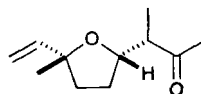
1229 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1411 022472-80-6  
pulegol, *cis*-



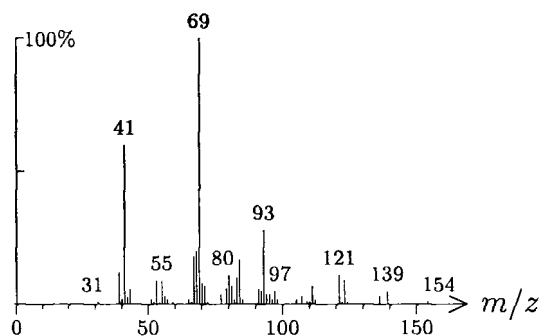
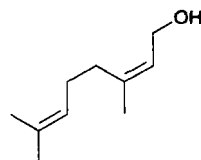
1230  $C_{10}H_{20}O_2$  172 1253  
nonyl formate, *n*-



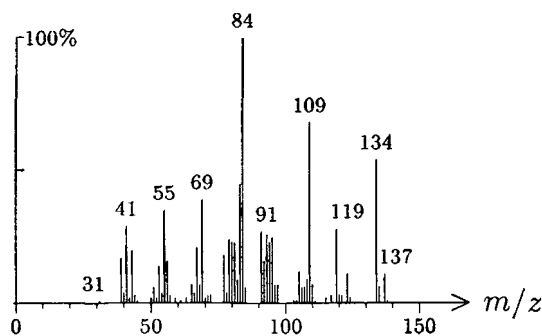
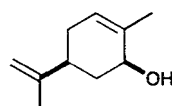
1230  $C_{11}H_{18}O_2$  182 999 054933-91-4  
davanone, nor-



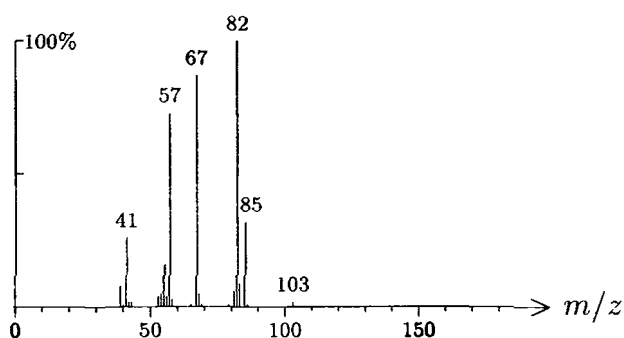
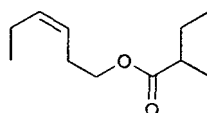
1230  $C_{10}H_{18}O$  154 810 000106-25-2  
nerol



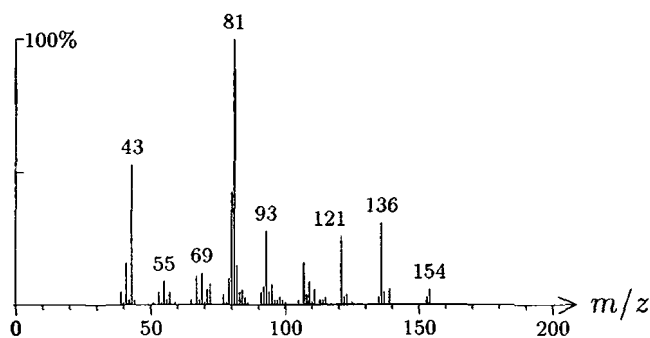
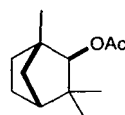
1233 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 247 001197-06-4  
carveol, *cis*-



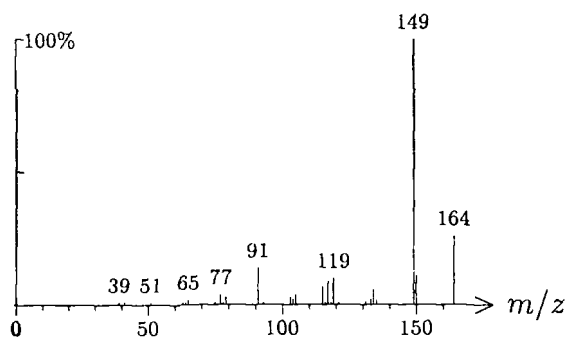
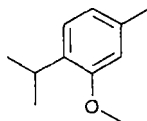
1233 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 184 433  
hex-3-en-1-yl 2-methylbutanoate, (*Z*)-



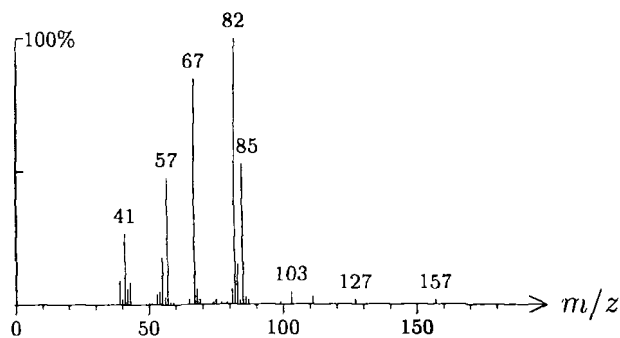
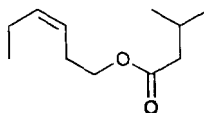
1235 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 1051  
fenchyl acetate,  $\beta$ -



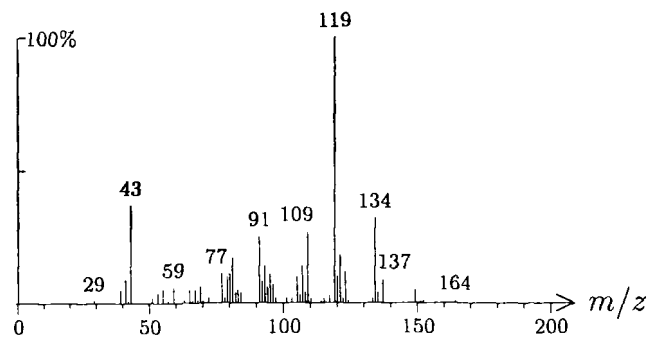
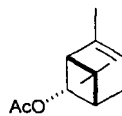
1236  $C_{11}H_{16}O$  164 264 001076-56-8  
thymol methyl ether



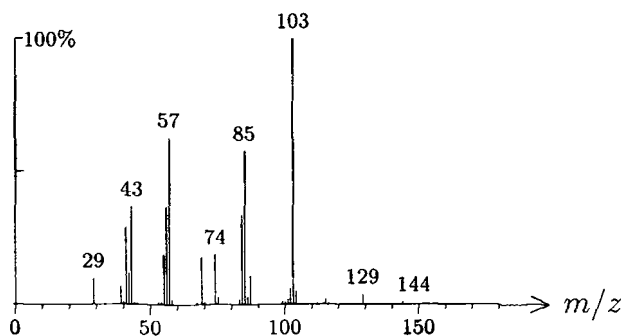
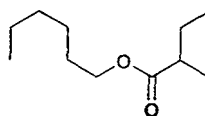
1237  $C_{11}H_{20}O_2$  184 434 035154-45-1  
hex-3-en-1-yl 3-methylbutanoate, (Z)-



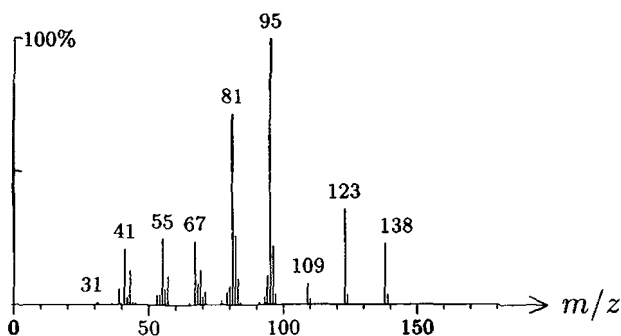
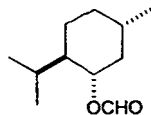
1237  $C_{12}H_{18}O_2$  194 1455 050764-55-1  
chrysanthenyl acetate, *trans*-



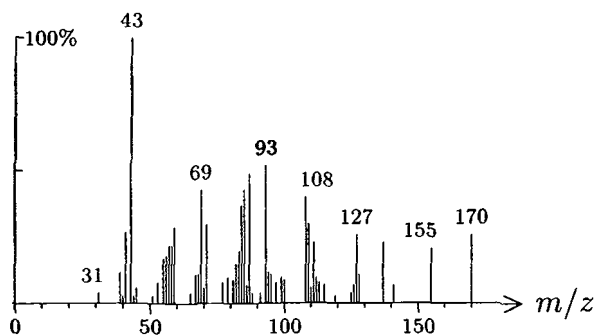
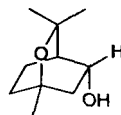
1238 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 186 462 010032-15-2  
hexyl 2-methylbutanoate, *n*-



1239 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 184 135  
menthyl formate

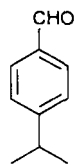
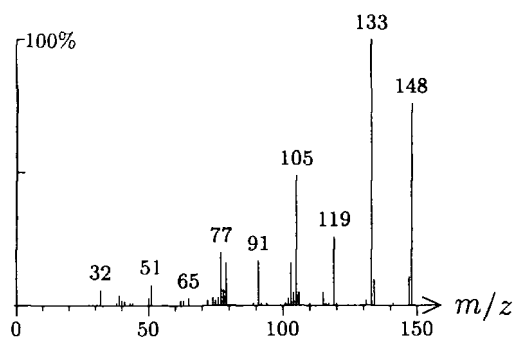


1240 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1191  
1,8-cineol, 3-exo-hydroxy-

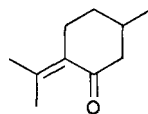
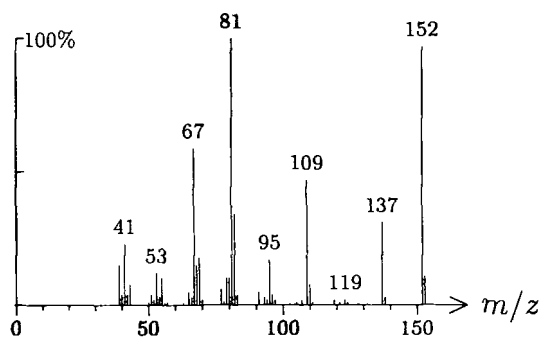




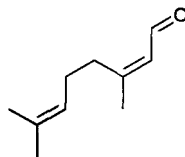
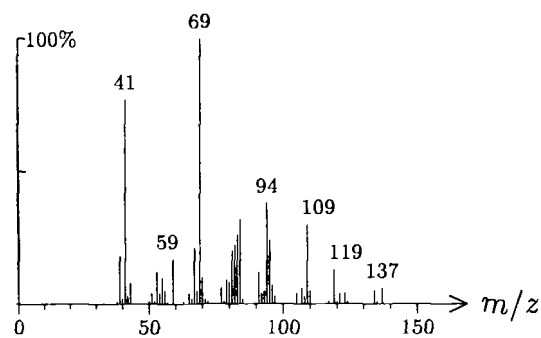
1241 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O 148 1398 000122-03-2  
cumine aldehyde



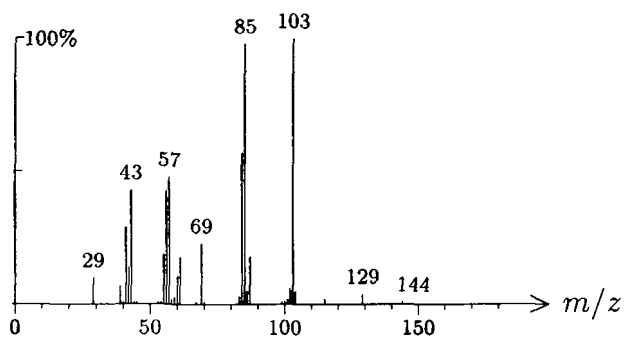
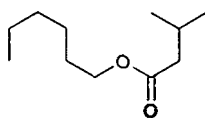
1241 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 26 000089-82-7  
pulegone



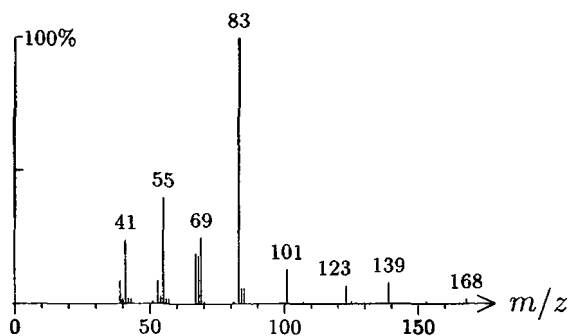
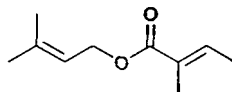
1242 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 211 000106-26-3  
neral



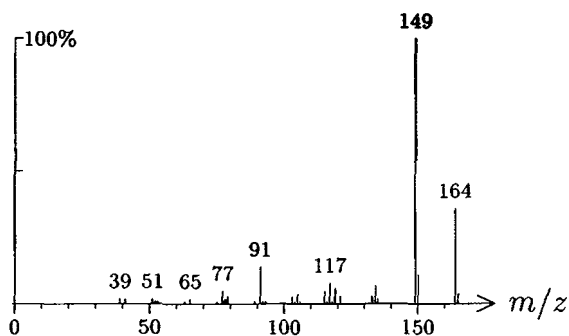
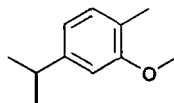
1243 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 186 463 010032-13-0  
hexyl 3-methylbutanoate, *n*-



1244 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 168 1087  
prenyl tiglate, (*E*)-

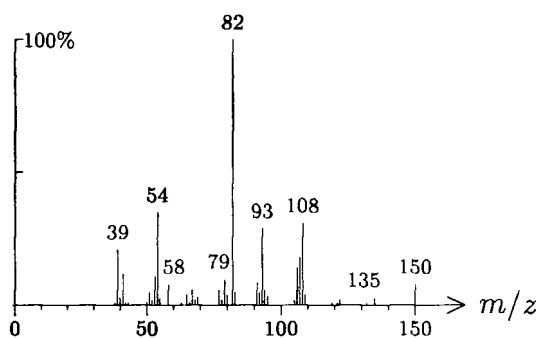
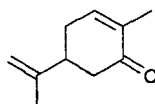
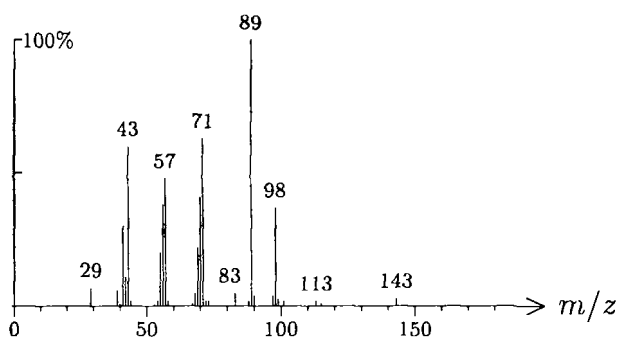
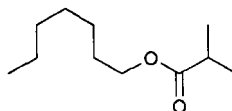
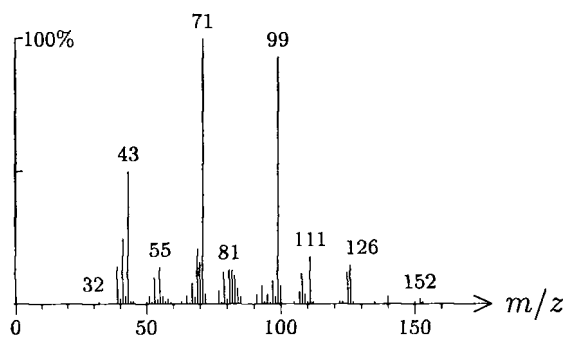
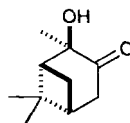


1245 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O 164 1041  
carvacrol methyl ether

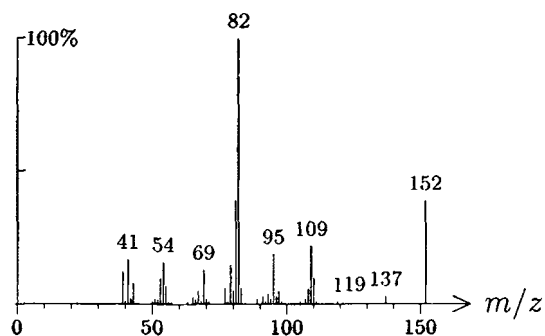
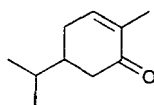


1245 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 19 007764-50-3

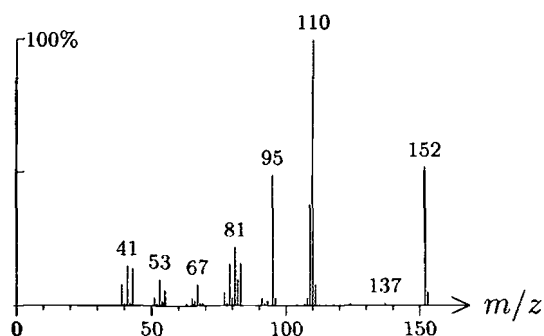
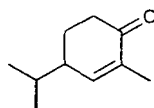
carvone

1248 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 186 1240 002349-13-5heptyl isobutanoate, *n*-1248 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 168 933 084236-04-4pinocamphone, 2-hydroxy-*trans*-

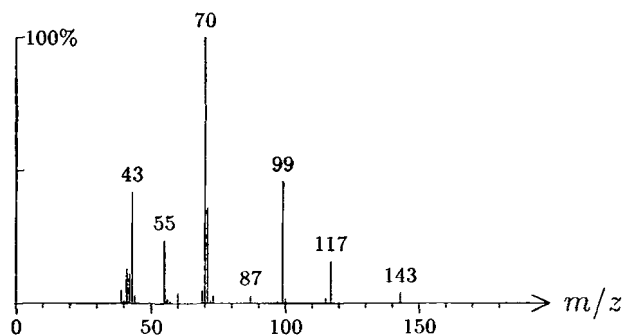
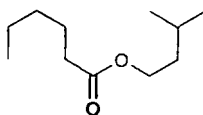
1249 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1163 000499-71-8  
carvotanacetone



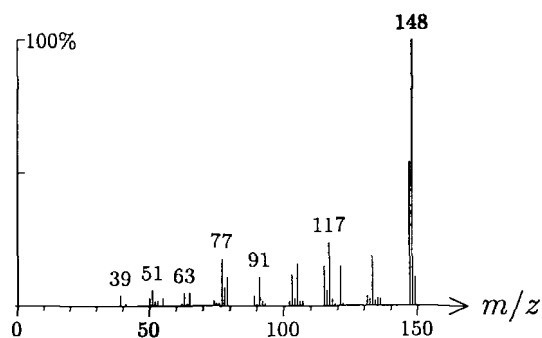
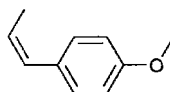
1250 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1405 041469-46-9  
menth-1-en-6-one, *meta*-



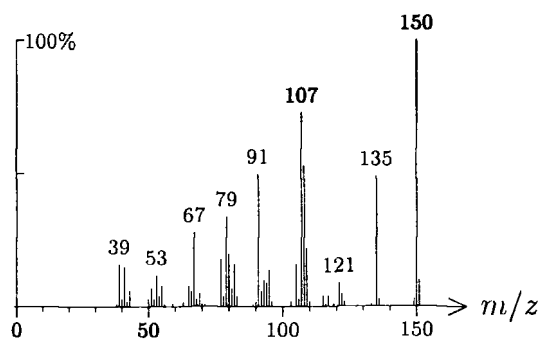
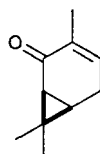
1251 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 186 1061 002198-61-0  
butyl hexanoate, 3-methyl-



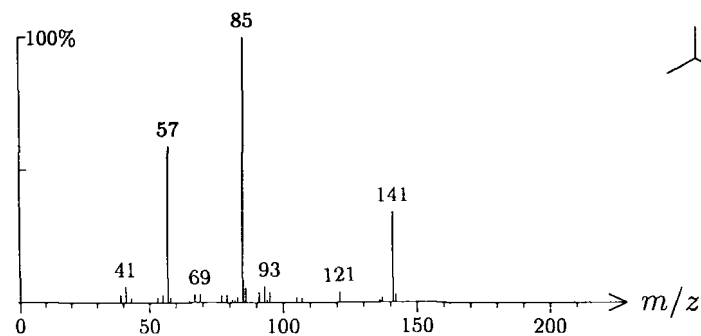
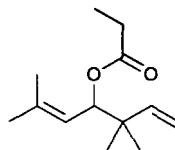
1253 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O 148 474 025679-28-1  
anethol, *cis*-



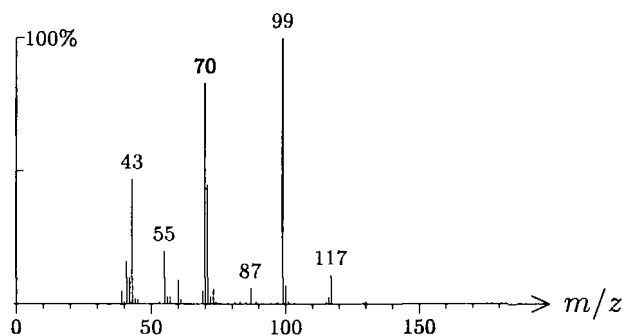
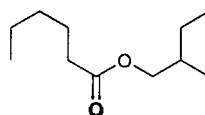
1253 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 384  
car-3-en-2-one



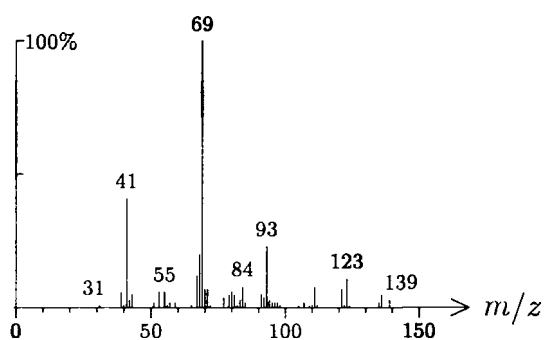
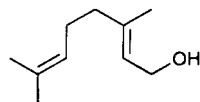
1254 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 210 355  
artemisia alcohol propionate



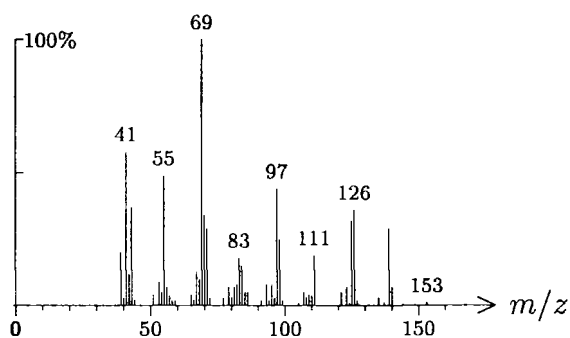
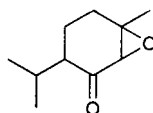
1254 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 186 1062 002601-13-0  
butyl hexanoate, 2-methyl-



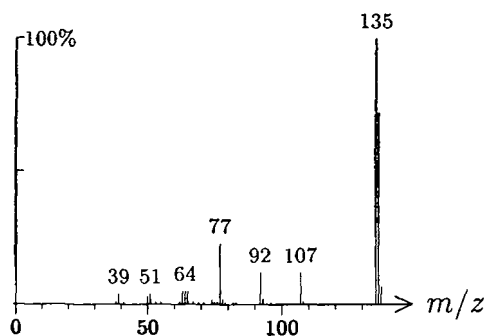
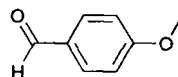
1255 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 68 000106-24-1  
geraniol



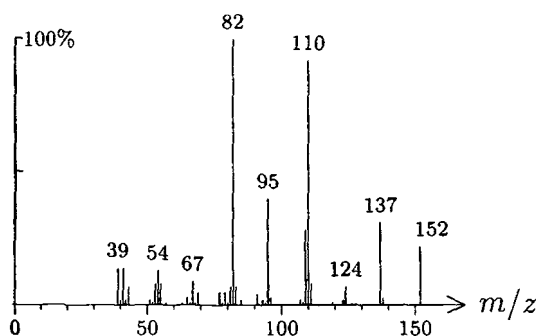
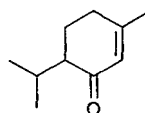
1255 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 168 1543 005286-38-4  
piperitone epoxide



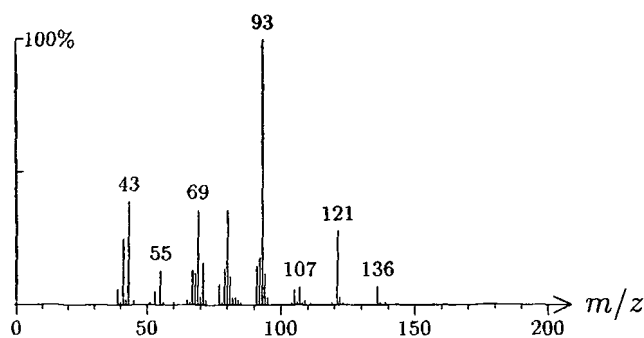
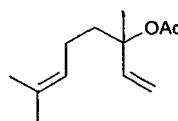
1255 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 136 67 000123-11-5  
anis aldehyde



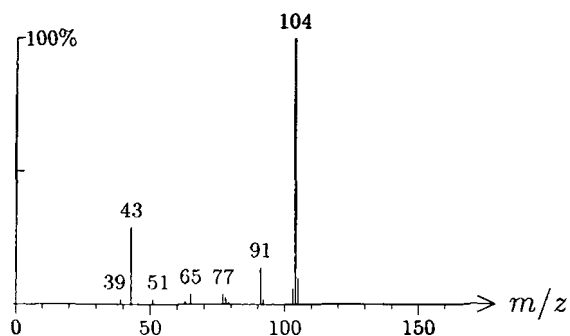
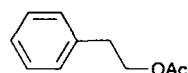
1255 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 682 000089-81-6  
piperitone



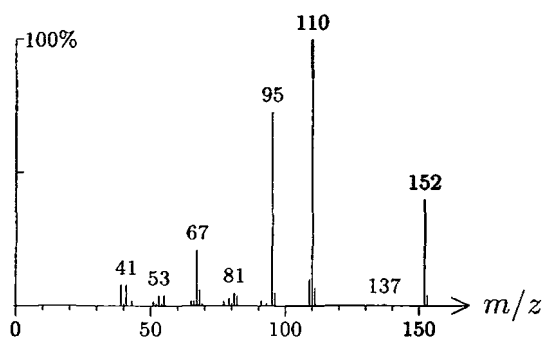
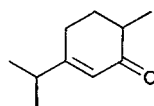
1257 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 212 000115-95-7  
linalyl acetate



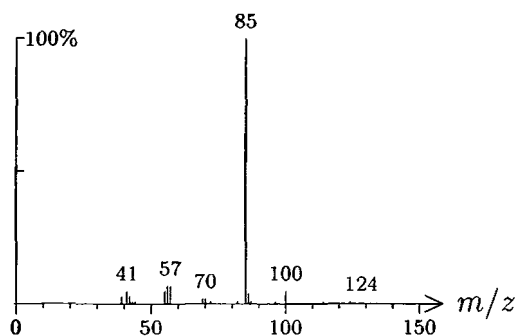
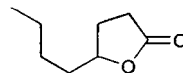
1258 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 164 99 000103-45-7  
phenyl ethyl acetate, 2-



1259 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1404 000499-74-1  
carvenone

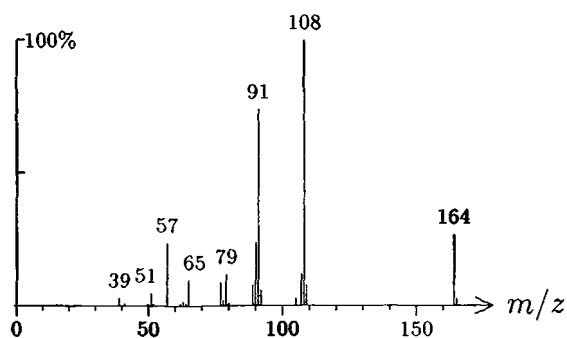
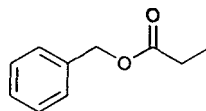


1259 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 142 583 000104-50-7  
octanolide, 4-

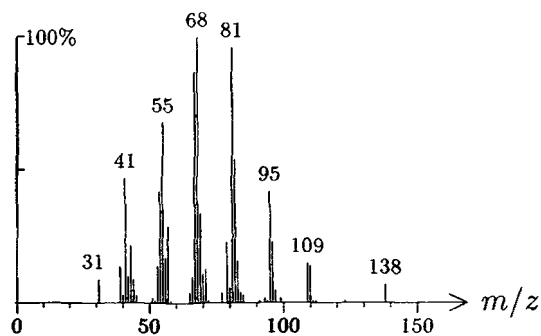
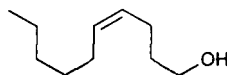




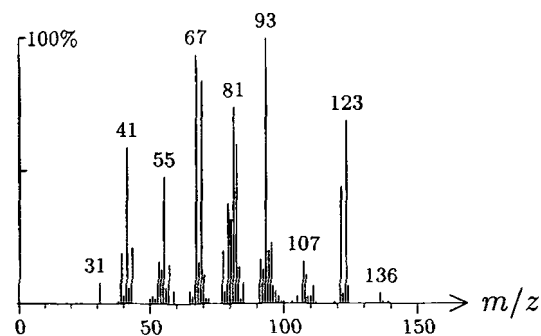
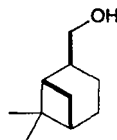
1260 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 164 110 000122-63-4  
benzyl propionate



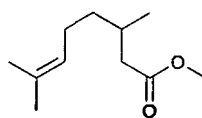
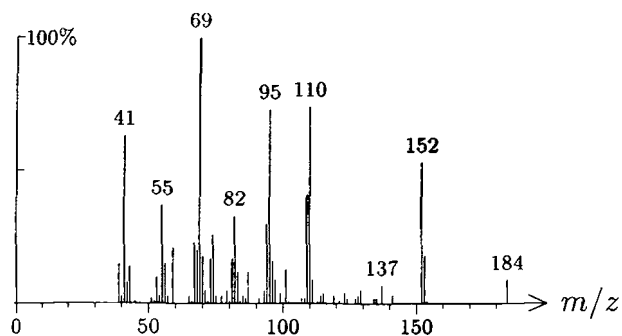
1260 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 524 057074-37-0  
dec-4-en-1-ol, (Z)-



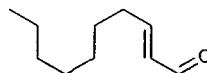
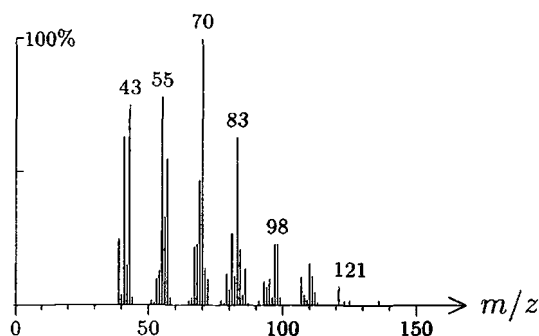
1261 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 1527 015358-91-5  
myrtanol, *trans*-



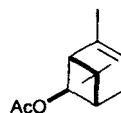
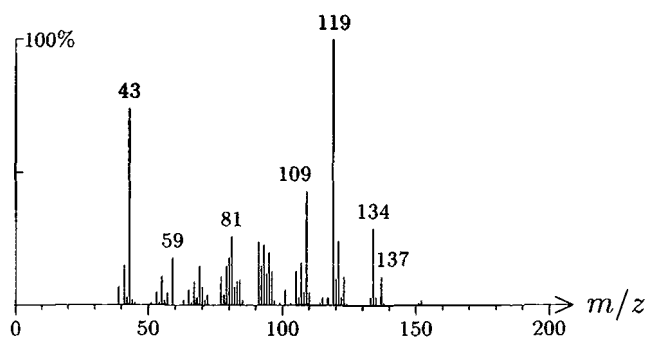
1262 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 184 651 002270-60-2  
methyl citronellate



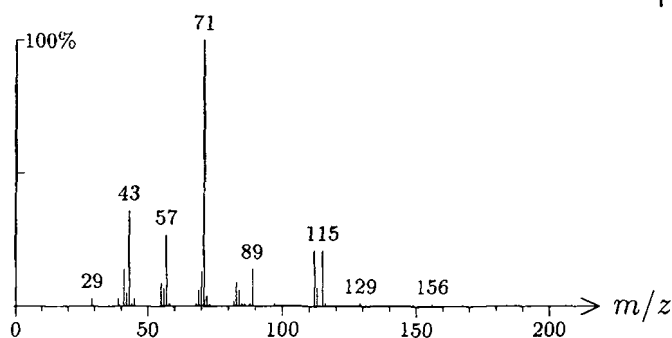
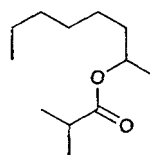
1263 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154 333 003913-81-3  
dec-2-enal, (*E*)-



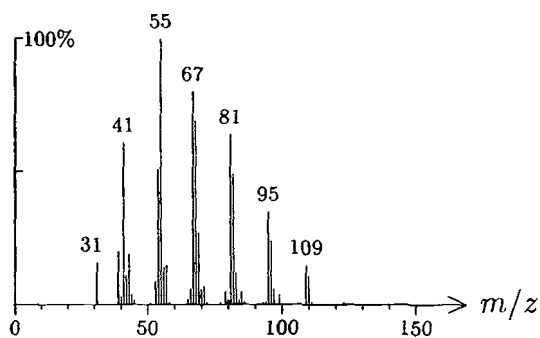
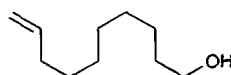
1263 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 356  
chrysanthenyl acetate, *cis*-



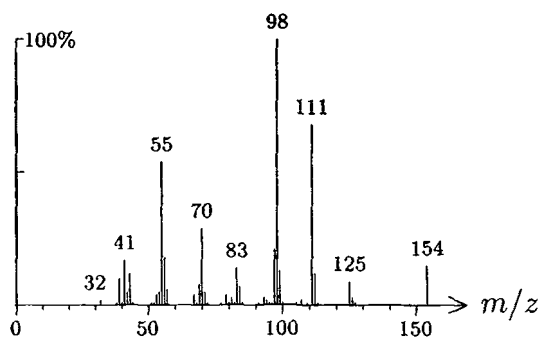
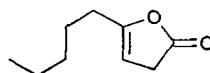
1265 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 200 1239  
octyl isobutanoate, 2-



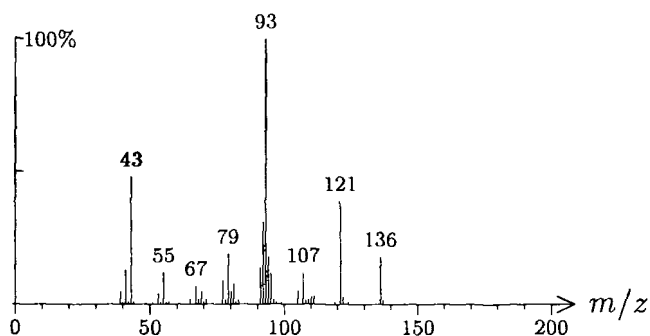
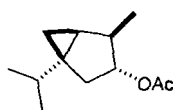
1266 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O 156 600 013019-22-2  
dec-9-en-1-ol



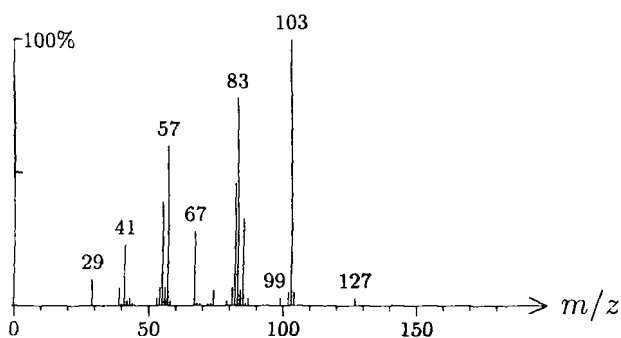
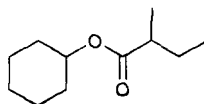
1266 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 154 1523 051352-68-2  
furan-2-one, 5-pentyl-3H-



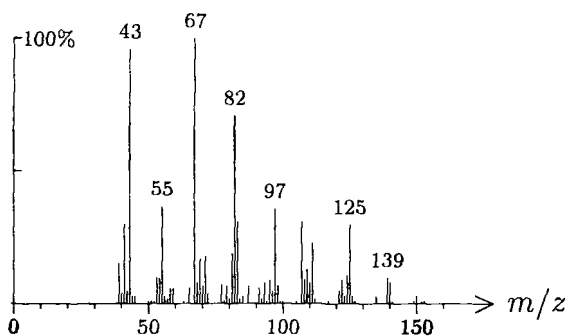
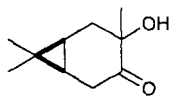
1267 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 634 062181-90-2  
 thujyl acetate, *iso*-



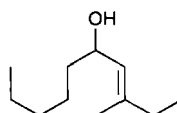
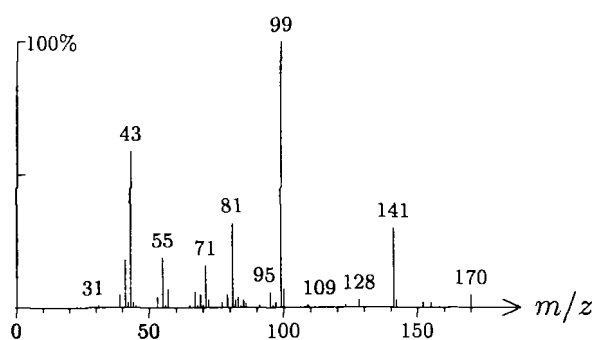
1268 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 184 1299  
 cyclohexyl 2-methylbutanoate



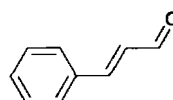
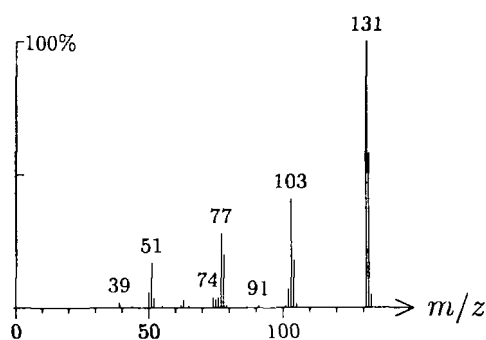
1268 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 168 1406  
 caran-4-one, 3-hydroxy-



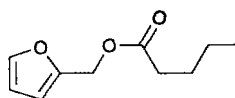
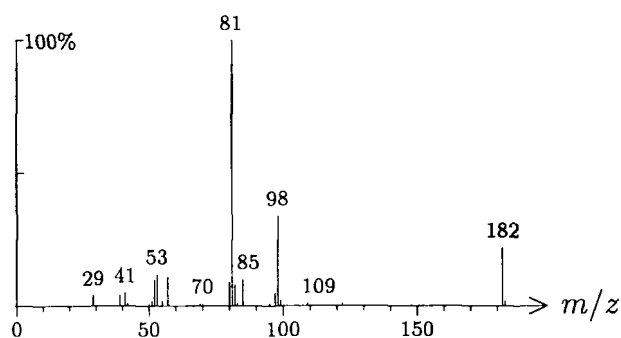
1268  $C_{11}H_{22}O$  170 616 081782-77-6  
undecavertol



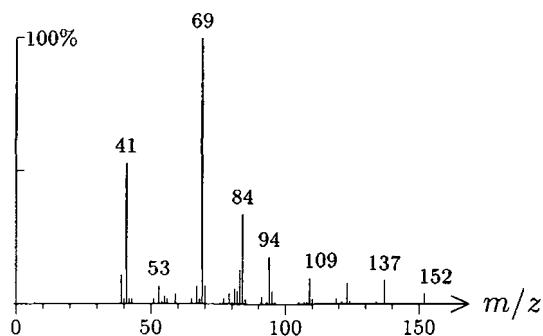
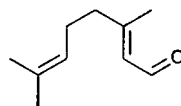
1270  $C_9H_8O$  132 69 014371-10-9  
cinnamic aldehyde, (*E*)-



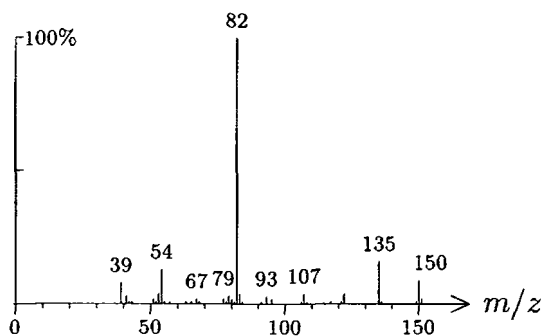
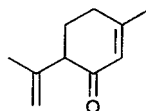
1272  $C_{10}H_{14}O_3$  182 1332 036720-01-6  
furfuryl pentanoate



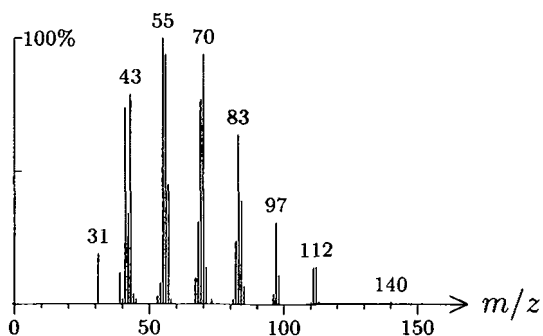
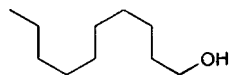
1273 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 213 000141-27-5  
geranial



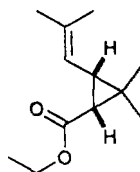
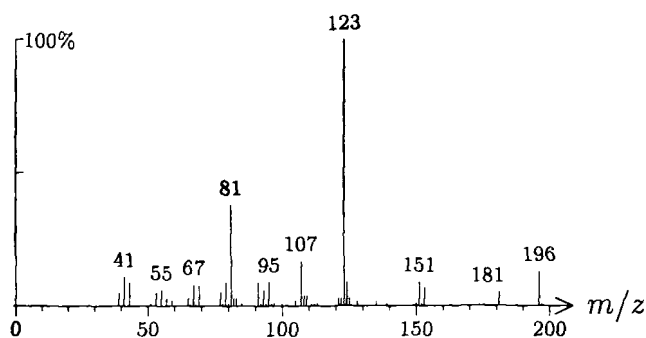
1273 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 1573 000529-01-1  
isopiperitenone



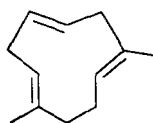
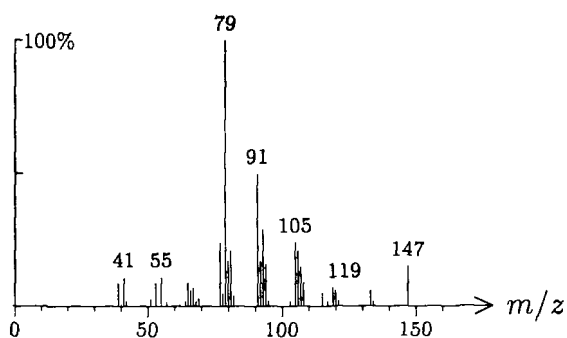
1273 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O 158 1206 000112-30-1  
decanol, n-



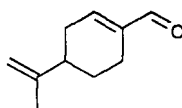
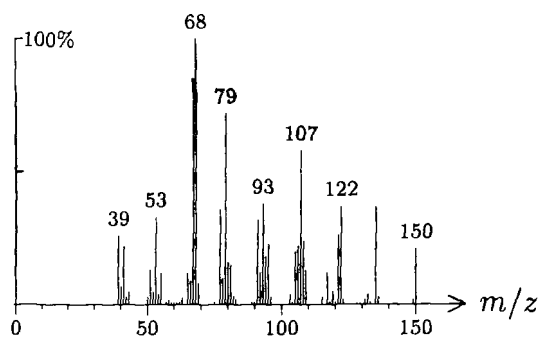
1274  $C_{12}H_{20}O_2$  196 924  
ethyl chrysanthemate, *cis*-



1275  $C_{12}H_{18}$  162 808  
pregeijerene B

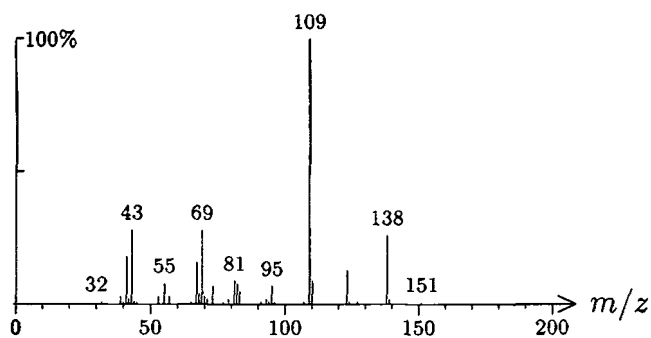
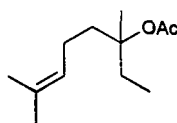


1275  $C_{10}H_{14}O$  150 243 002111-75-3  
perilla aldehyde

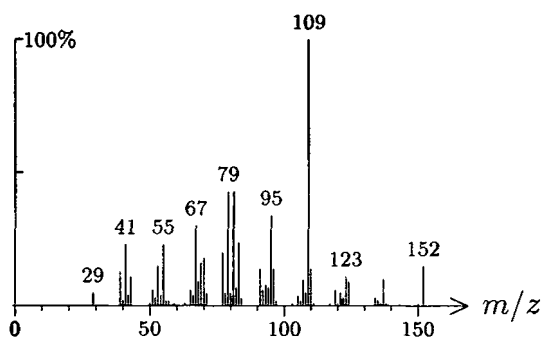
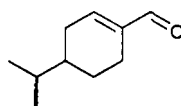


1275 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 1147 108597-90-6

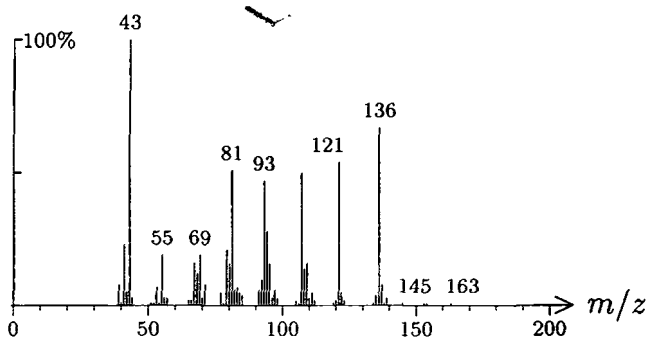
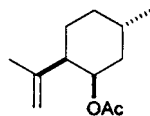
linalyl acetate, dihydro-

1276 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1036 021391-98-0

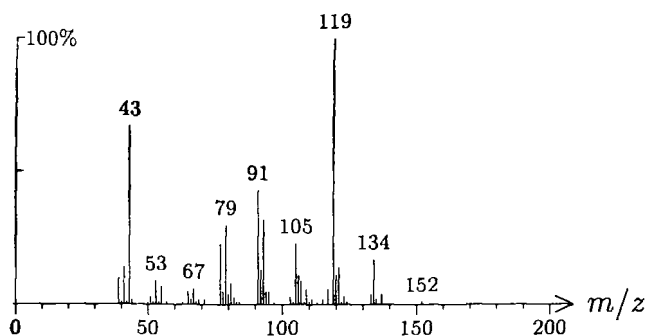
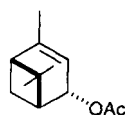
phellandral

1277 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 285 109010-12-0

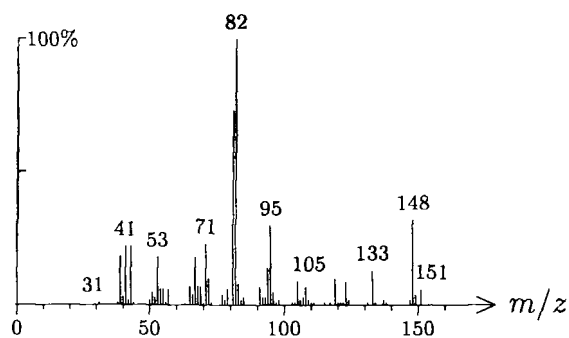
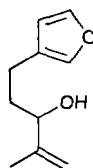
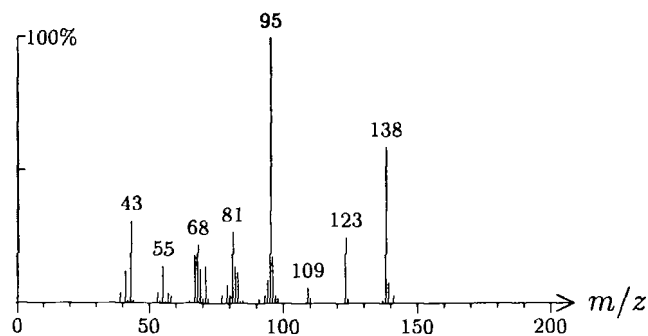
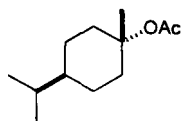
isopulegol acetate



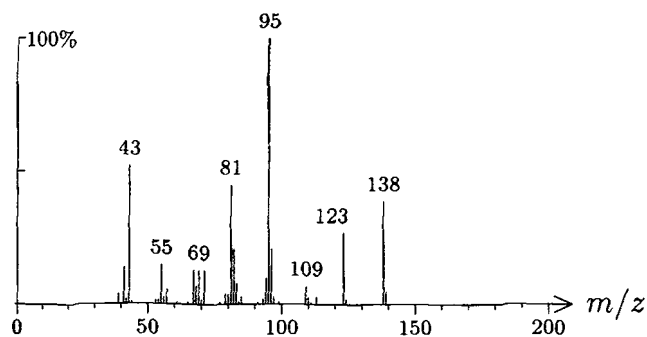
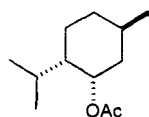


1277 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 1022 029135-27-1verbenyl acetate, *trans*-1277 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 166 953 056694-87-2

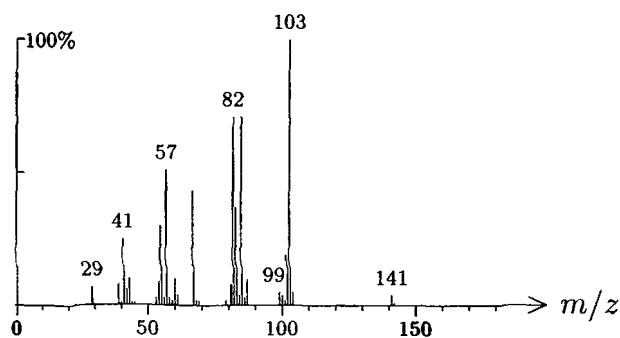
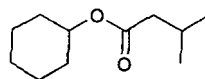
furomyrcenol

1277 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 596terpineol acetate, *trans*-, dihydro-,  $\beta$ -

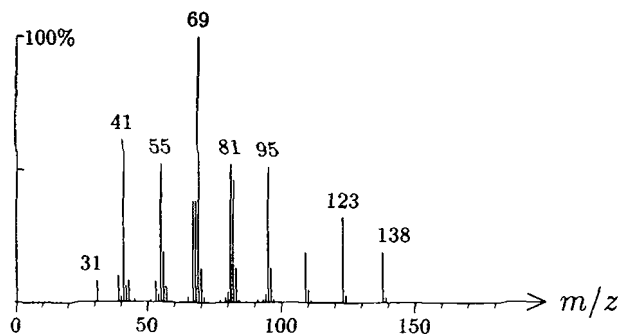
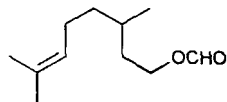
1277 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 1138 002230-87-7  
menthyl acetate, *neo*-



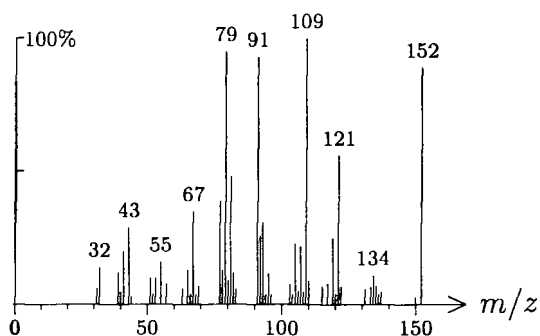
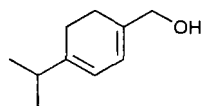
1277 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 184 1298 007774-44-9  
cyclohexyl 3-methylbutanoate



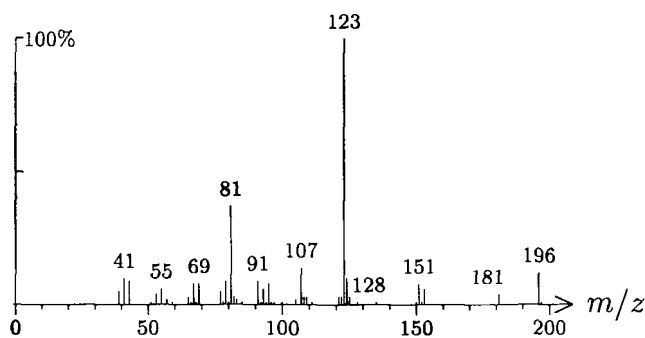
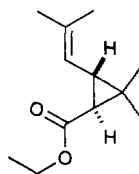
1277 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 184 136 000105-85-1  
citronellyl formate



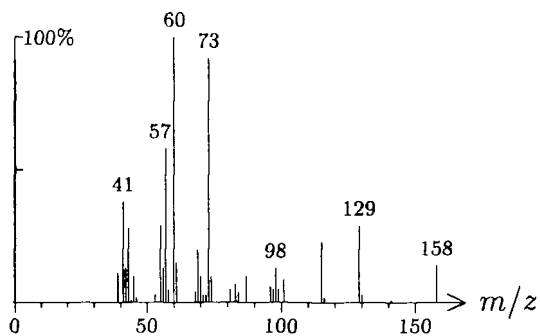
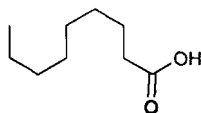
1280 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 590 001413-55-4  
mentha-1,3-dien-7-ol

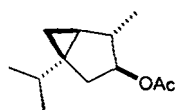
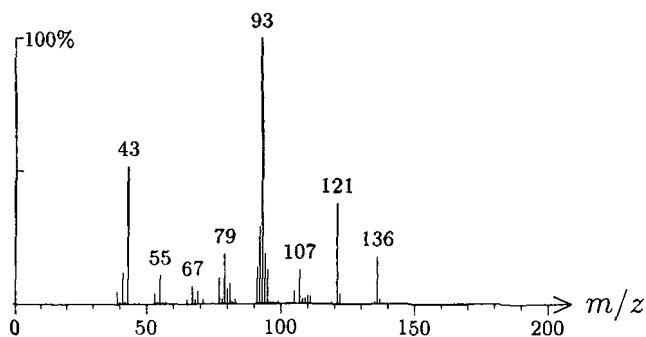


1280 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 923  
ethyl chrysanthemate, *trans*-

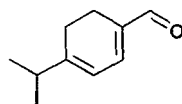
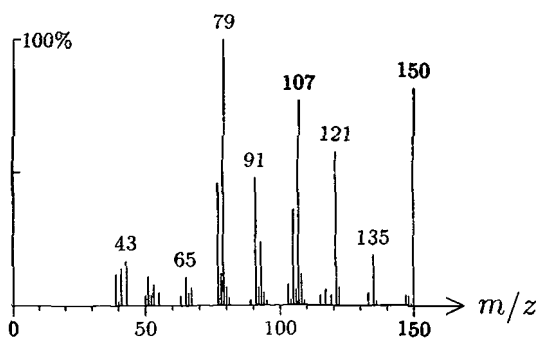


1280 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 158 1521 000112-05-0  
nonanoic acid

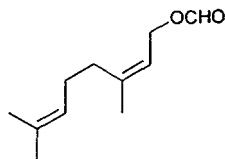
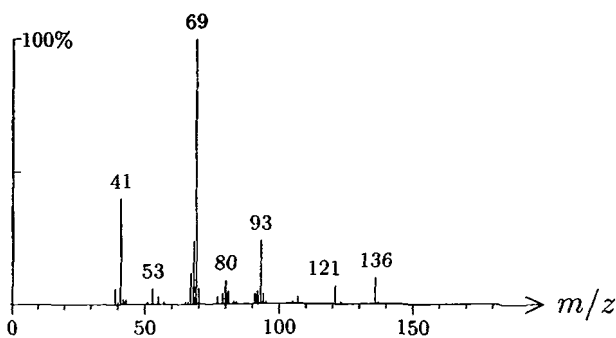


1280 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 1575thujyl acetate, *neo*-1283 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 592

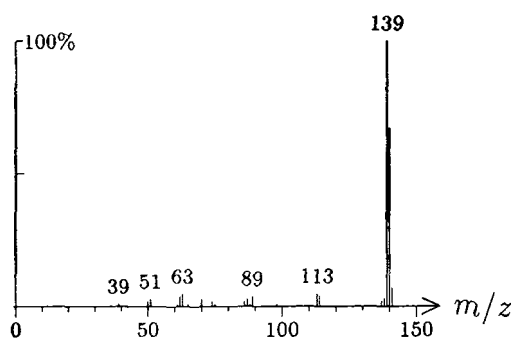
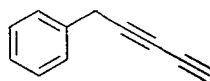
mentha-1,3-dien-7-al

1283 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 137 002142-94-1

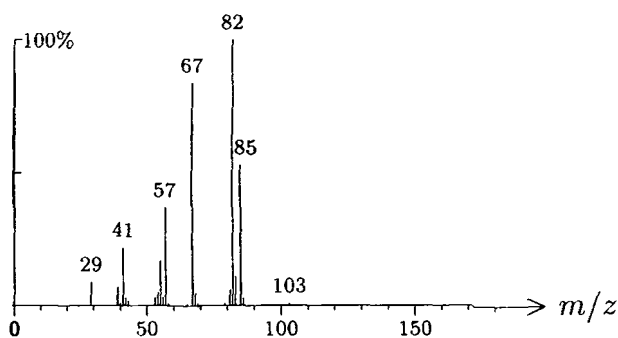
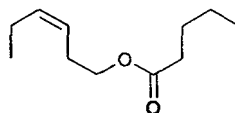
neryl formate



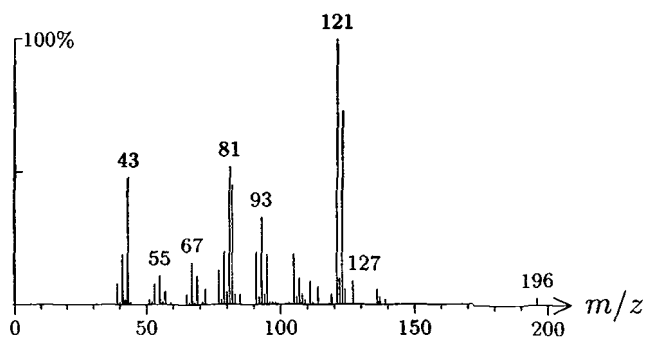
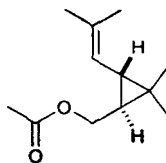
1284  $C_{11}H_8$  140 641 041268-41-1  
benzylidiacetylene



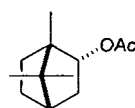
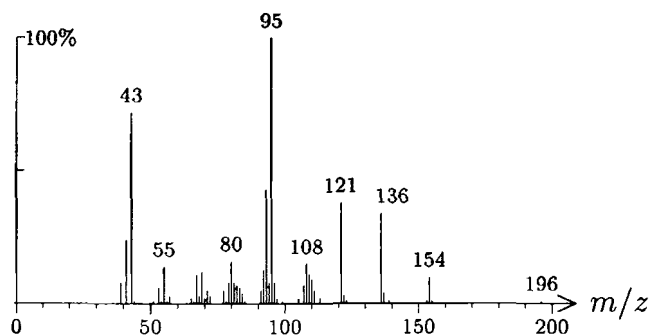
1285  $C_{11}H_{20}O_2$  184 1271 035852-46-1  
hex-3-en-1-yl pentanoate, (Z)-



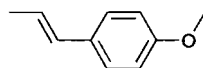
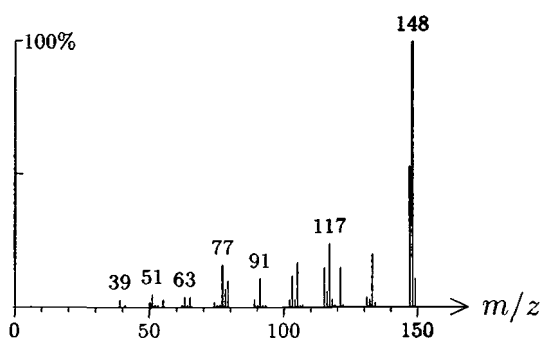
1287  $C_{12}H_{20}O_2$  196 910  
chrysanthemyl alcohol acetate, *trans*-



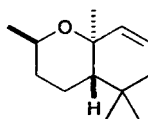
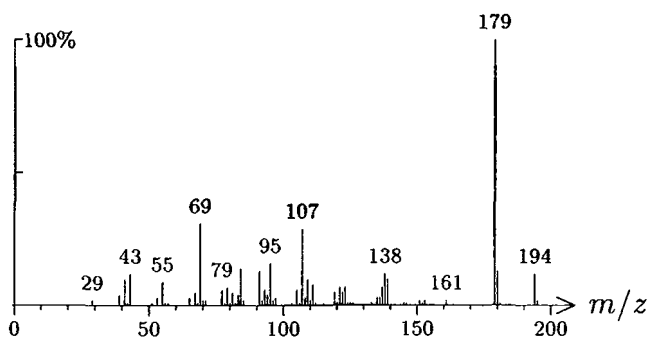
1287 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 45 000076-49-3  
bornyl acetate



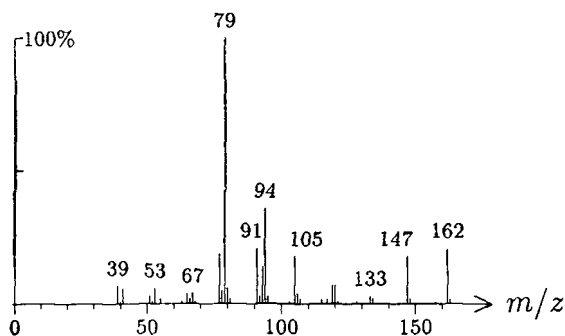
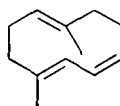
1287 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O 148 475 004180-23-8  
anethol, *trans*-



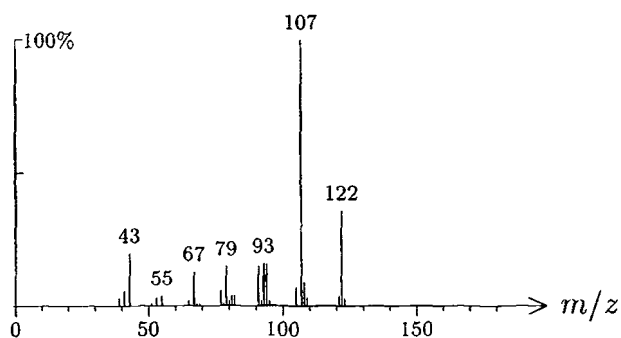
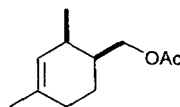
1288 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O 194 1357  
dihydroedulan



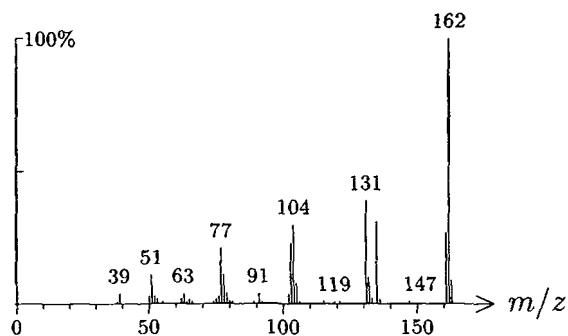
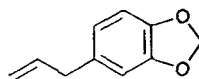
1289 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> 162 571 020082-17-1  
 pregeijerene



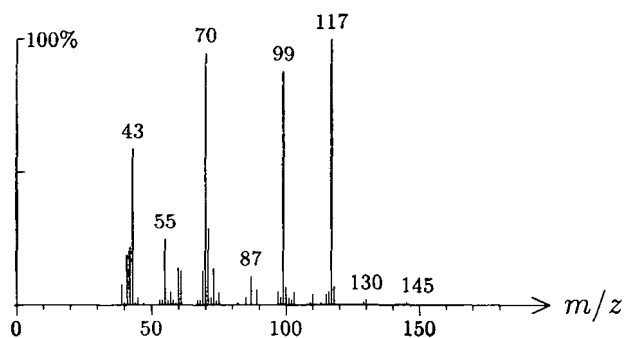
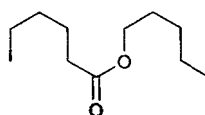
1289 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 617 067634-25-7  
 floralate, *cis*-



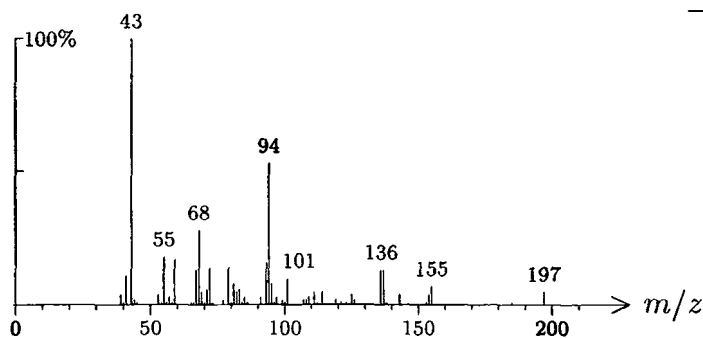
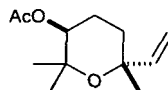
1289 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 162 70 000094-59-7  
 safrol



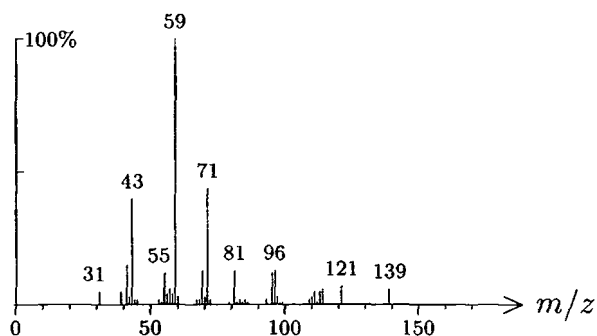
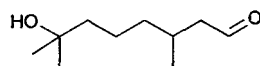
1289 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 186 1524 000540-07-8  
pentyl hexanoate, *n*-



1289 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 212 1394 056752-50-2  
pyranolinalool oxide acetate, *trans*-

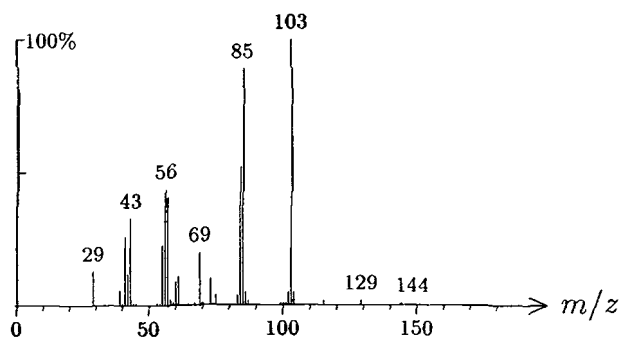
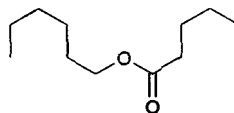


1289 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 621 000107-75-5  
citronellal, hydroxy-

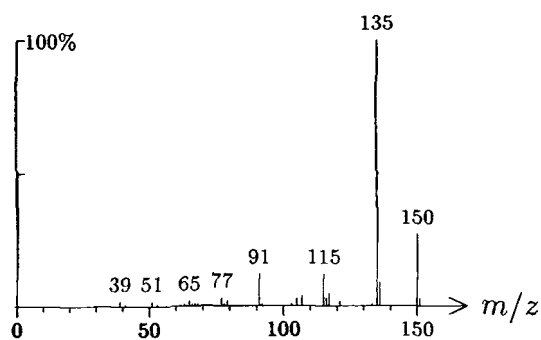
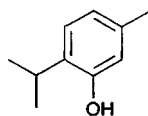




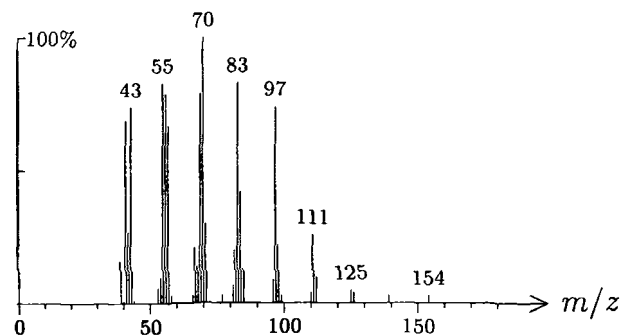
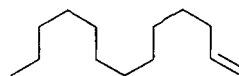
1290  $C_{11}H_{22}O_2$  186 1270 001117-59-5  
hexyl pentanoate, *n*-



1292  $C_{10}H_{14}O$  150 71 000089-83-8  
thymol

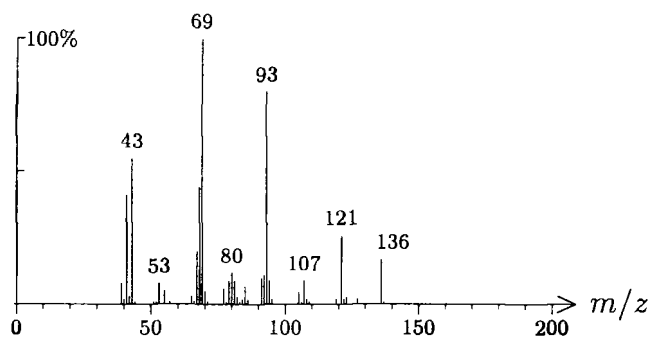
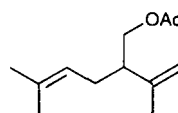


1292  $C_{13}H_{26}$  182 1531 002437-56-1  
tridec-1-ene

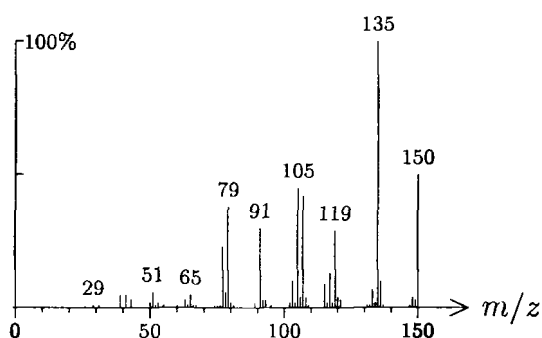
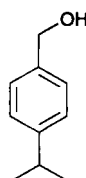


1292 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 450 020777-39-7

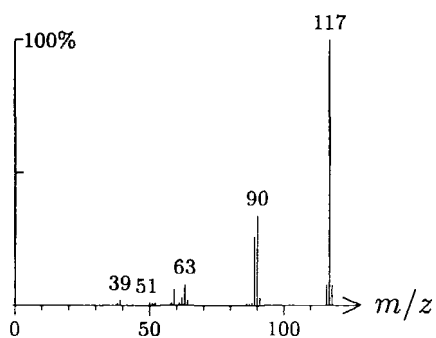
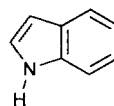
lavandulyl acetate

1293 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 1439 000536-60-7

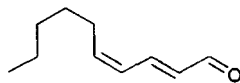
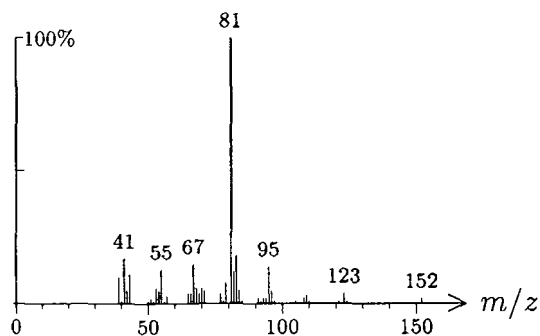
cumin alcohol

1293 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N 117 622 000120-72-9

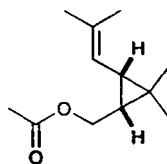
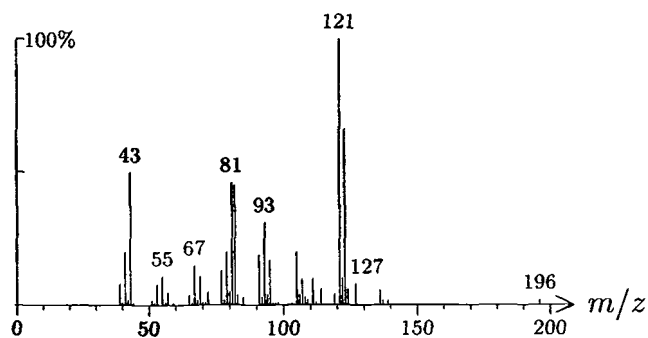
indole



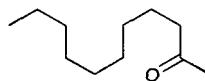
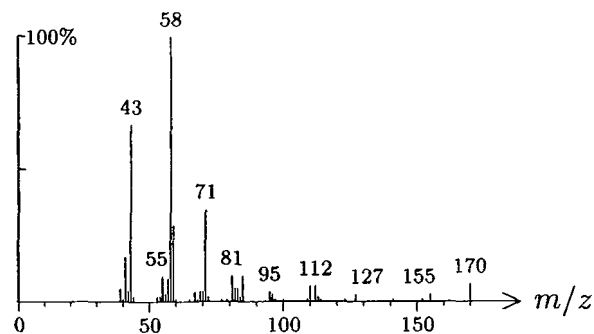
1294 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 1513  
deca-2,4-dienal, (2*E*,4*Z*)-

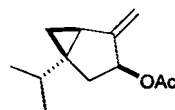
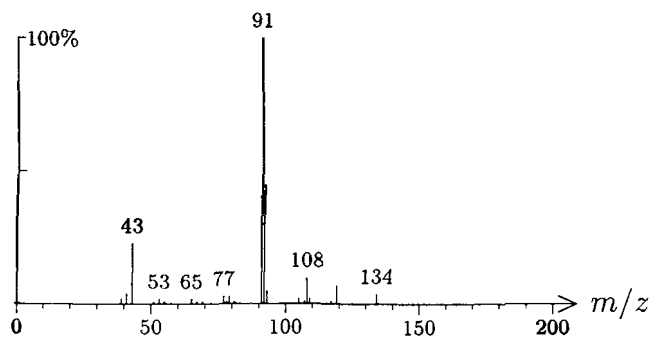


1294 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 911  
chrysanthemyl alcohol acetate, *cis*-

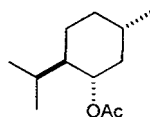
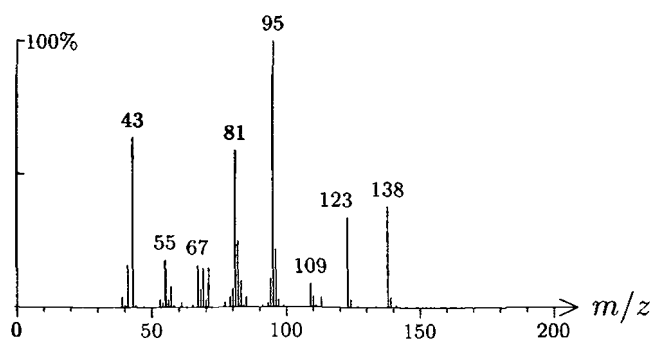
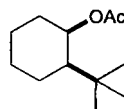
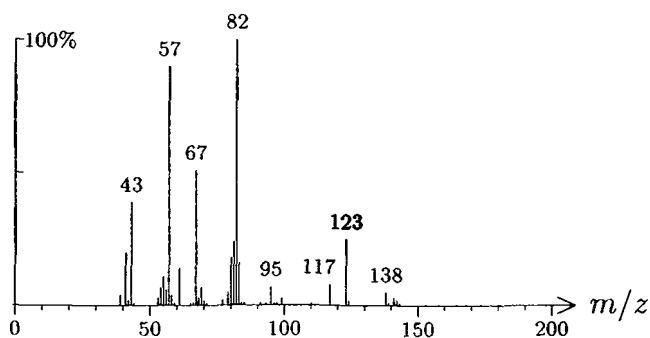


1294 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O 170 672 000112-12-9  
undecan-2-one



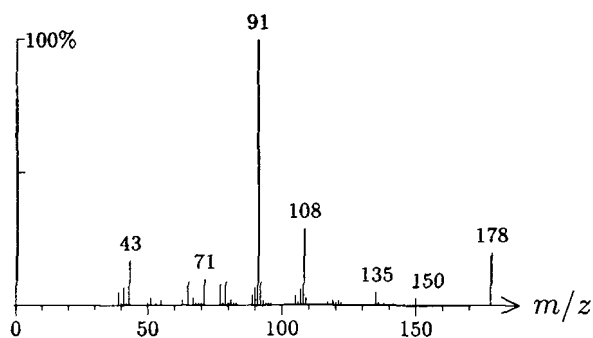
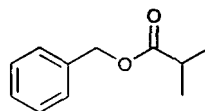
1295 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 357sabinylyl acetate, *trans*-1295 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 1139 016409-45-3

menthyl acetate

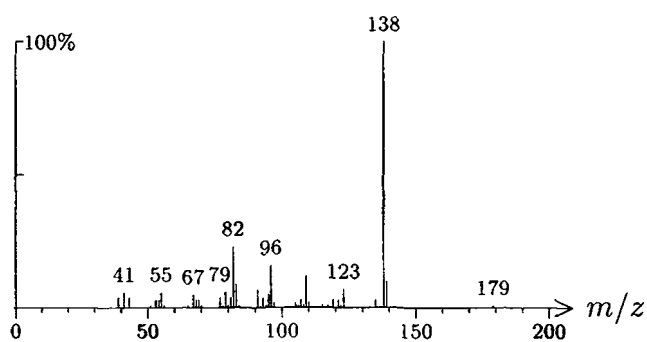
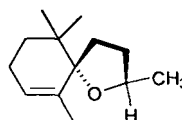
1295 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 551 020298-69-5cyclohexyl acetate, *cis*-2-*tert*-butyl-

1298 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 178 1004 000103-28-6

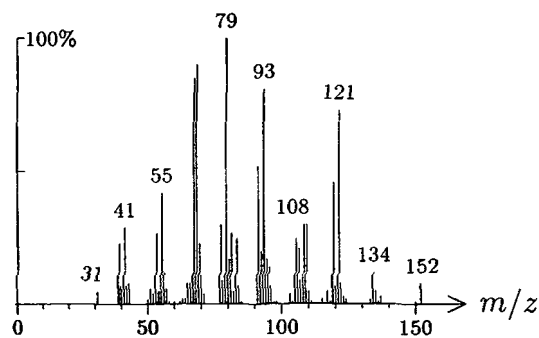
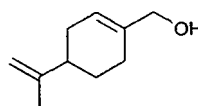
benzyl isobutanoate

1298 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O 194 978

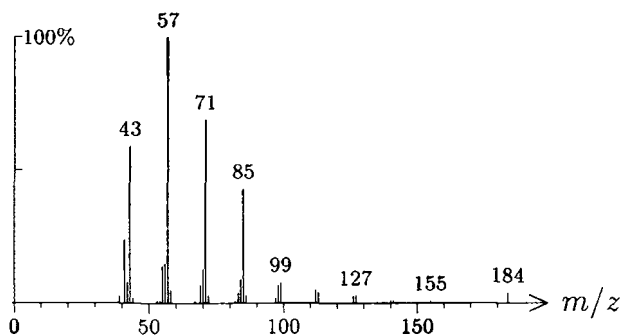
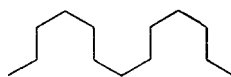
theaspirane A

1299 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 152 94 000536-59-4

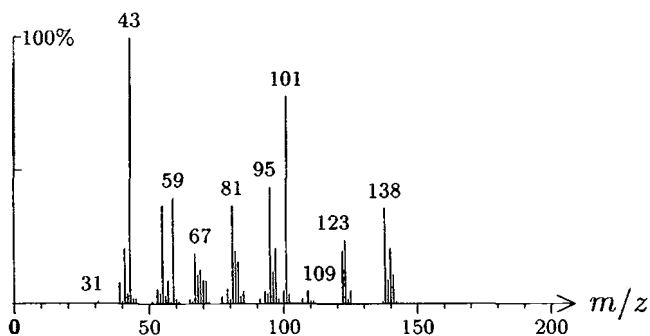
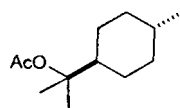
perilla alcohol



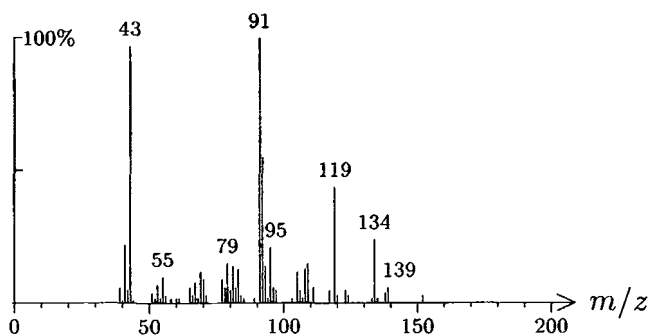
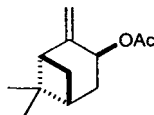
1300 C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> 184 747 000629-50-5  
tridecane, *n*-



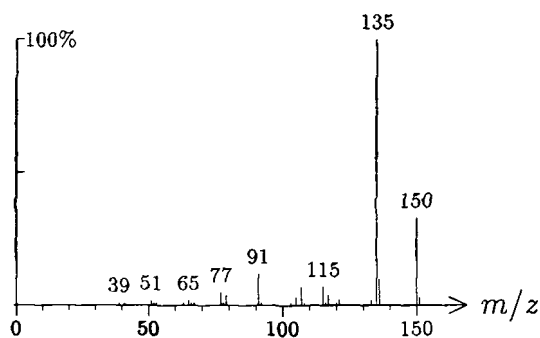
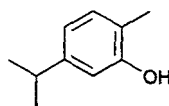
1300 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 594 020777-41-7  
terpineol acetate, *trans*-, dihydro-,  $\alpha$ -



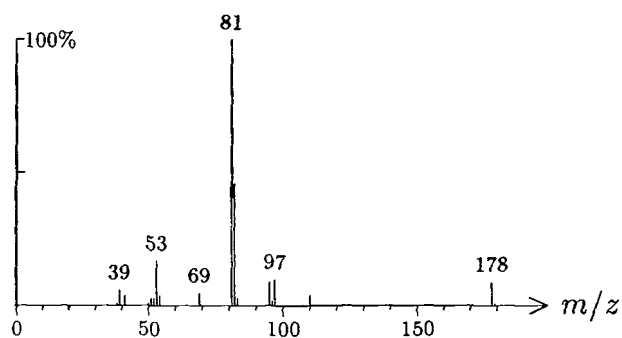
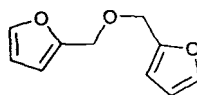
1301 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 1506 001686-15-3  
pinocarvyl acetate, *trans*-



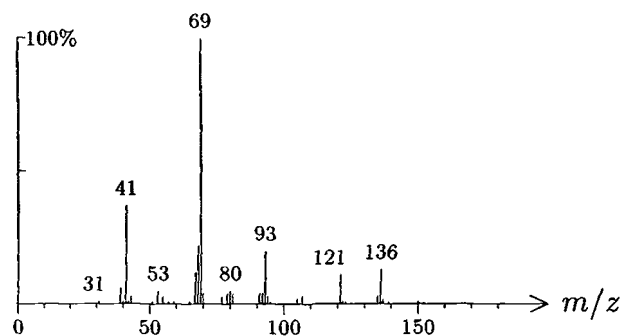
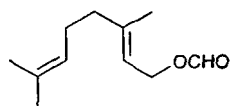
1302 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 72 000499-75-2  
carvacrol



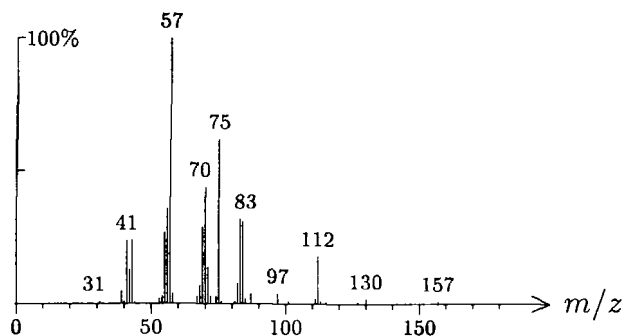
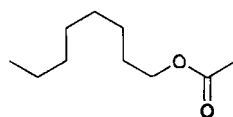
1302 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 178 1640 004437-22-3  
difurfuryl ether



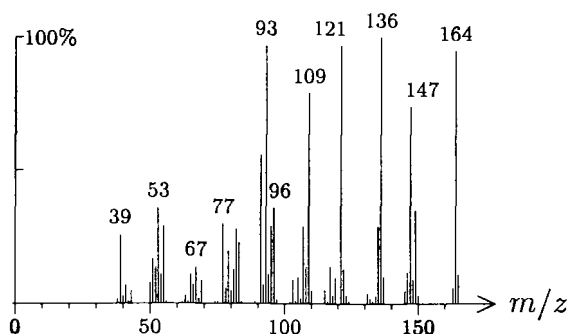
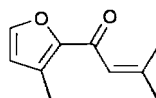
1304 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 138 000105-86-2  
geranyl formate



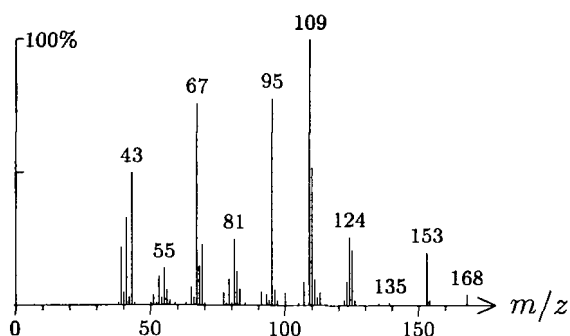
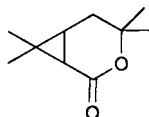
1304 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 186 466 000142-60-9  
octyl proanoate, *n*-



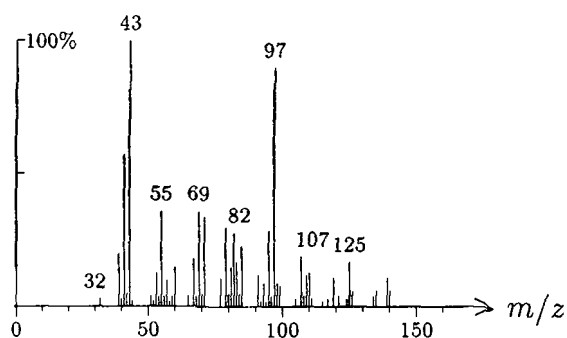
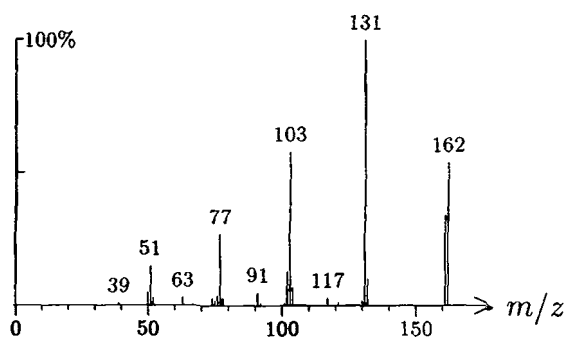
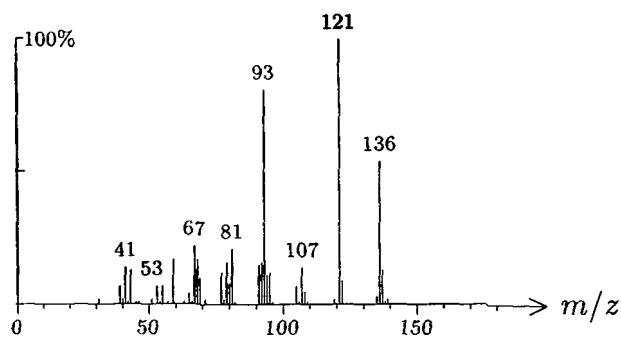
1304 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 164 1096 006138-88-1  
elsholtzia ketone, dehydro-



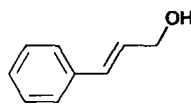
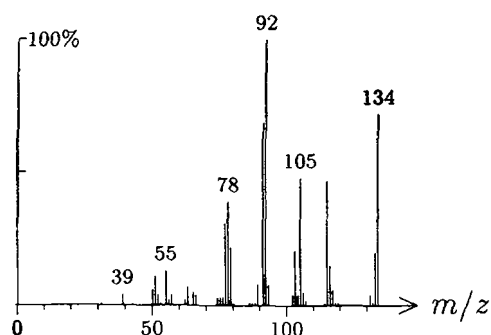
1305 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 168 907 022841-82-3  
chrysanthemolactone, dihydro-



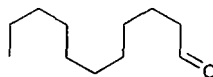
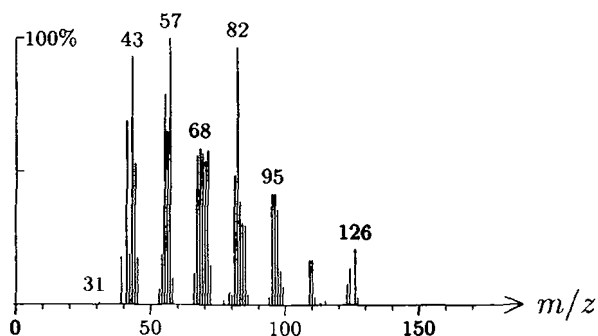


CC1(C)C(C)C2(C)C(C1)OC2CCC(=O)C=Cc1ccccc1CC(C)(C(=O)O)c1ccc(C)cc1

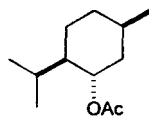
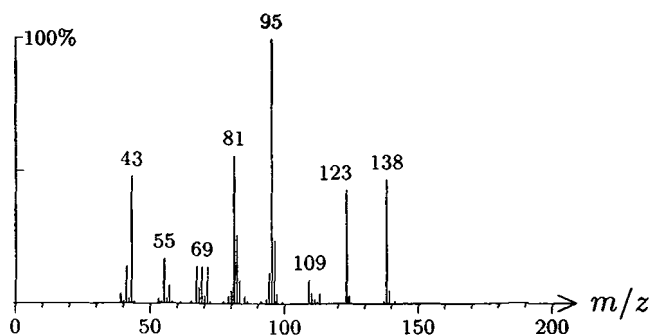
1306 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O 134 95 004407-36-7  
cinnamyl alcohol, (*E*)-



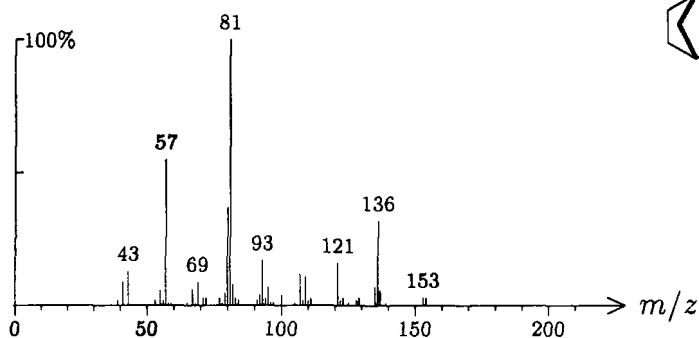
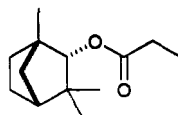
1308 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O 170 959 000112-44-7  
undecanal



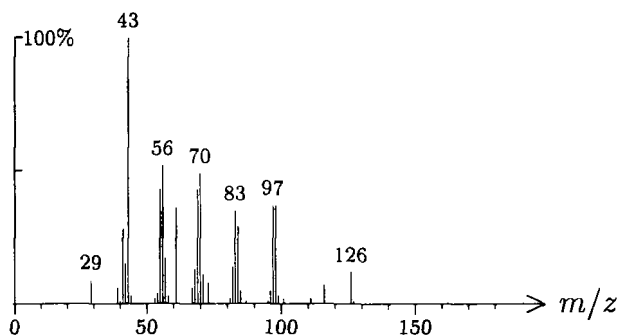
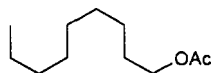
1309 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 100 020777-45-1  
menthyl acetate, *iso*-



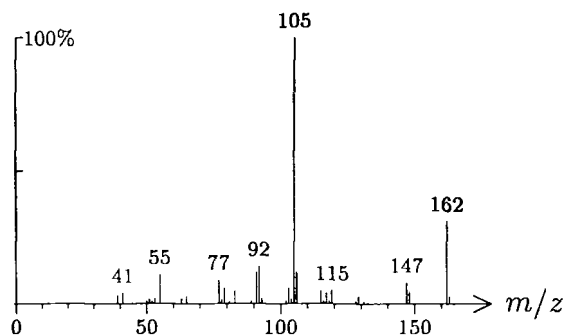
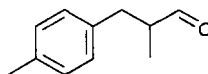
1311 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 210 111  
fenchyl propionate, α-



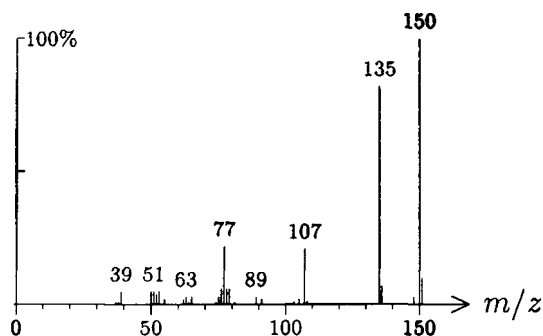
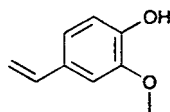
1312 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 186 1226 000143-13-5  
nonyl acetate, n-



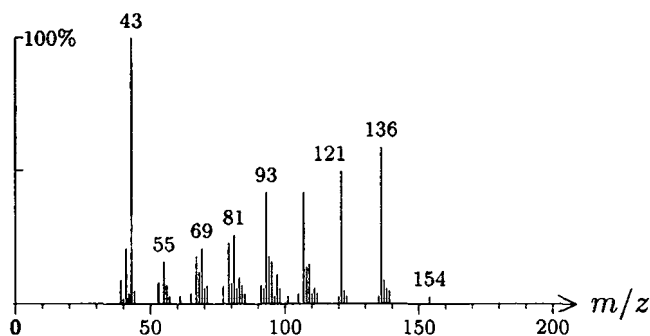
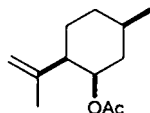
1312 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O 162 601  
jasmorange



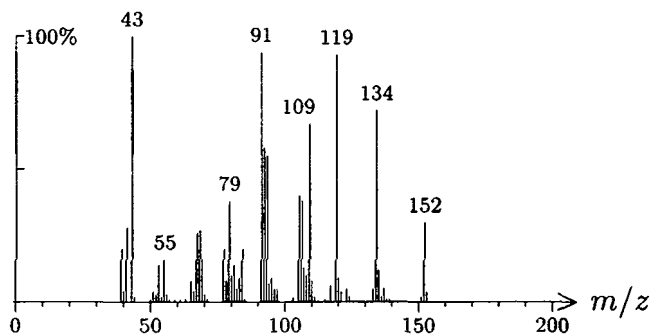
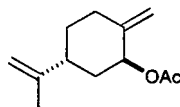
1313 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 150 1493 007786-61-0  
vinylguaiacol



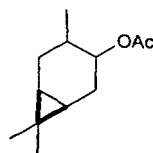
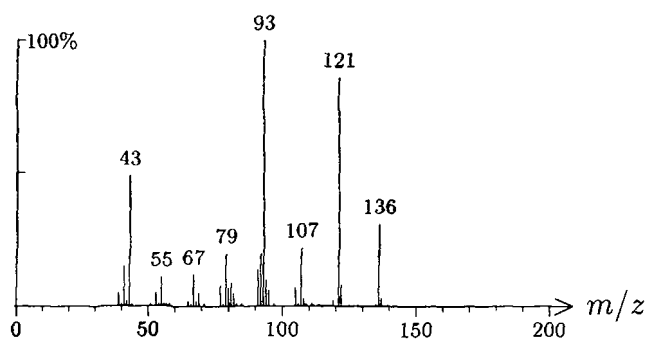
1313 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 1541  
isopulegol acetate, *neo*-iso-



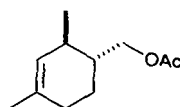
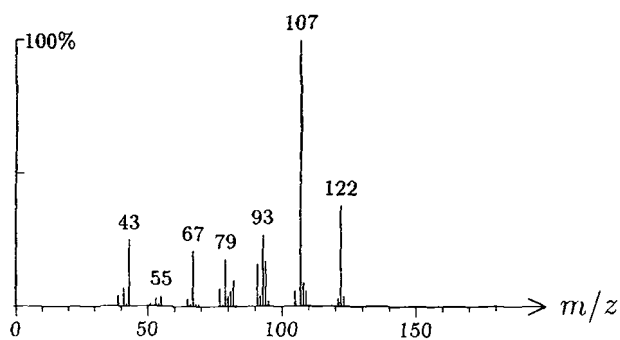
1313 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 1402  
mentha-1(7),8-dien-2-ol acetate, *para*-, *trans*-



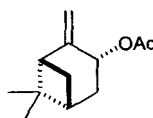
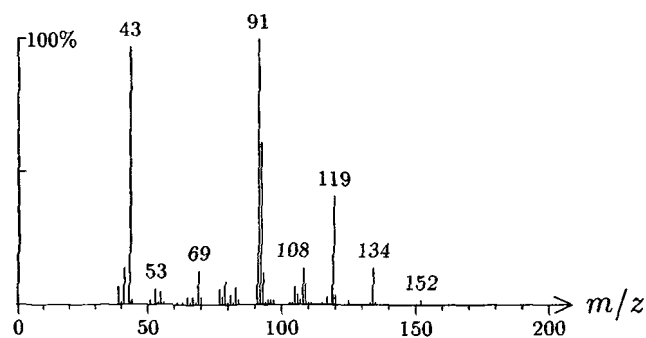
1313  $C_{12}H_{20}O_2$  196 927  
 caran-4-ol acetate



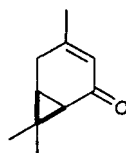
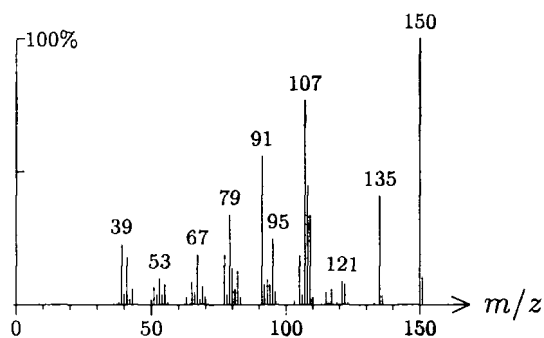
1313  $C_{11}H_{18}O_2$  182 618 067634-25-7  
 floralate, *trans*-



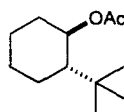
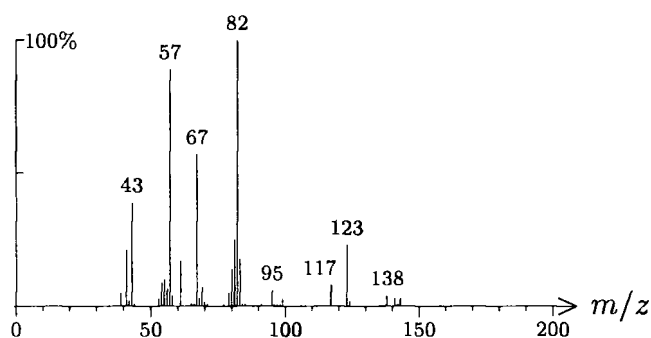
1315  $C_{12}H_{18}O_2$  194 1140 073366-18-4  
 pinocarvyl acetate, *cis*-



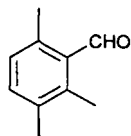
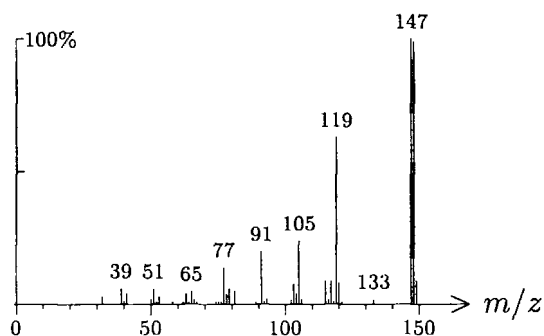
1315 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 385  
car-3-en-5-one



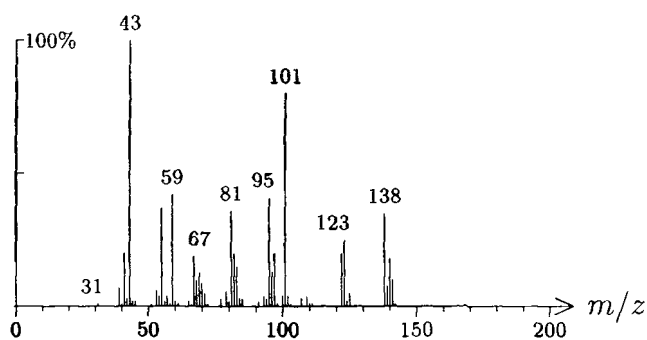
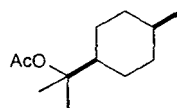
1315 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 552 020298-70-8  
cyclohexyl acetate, *trans*-2-tert-butyl-



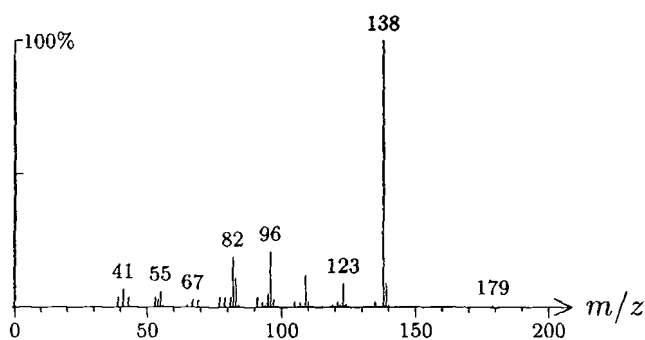
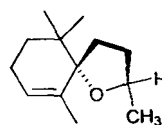
1316 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O 148 494 034341-28-1  
benzaldehyde, 2,3,6-trimethyl-



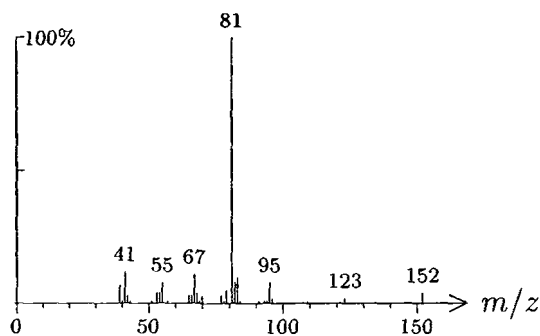
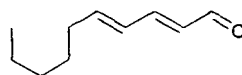
1316  $C_{12}H_{22}O_2$  198 595 020777-40-6  
 terpineol acetate, *cis*-, dihydro-,  $\alpha$ -



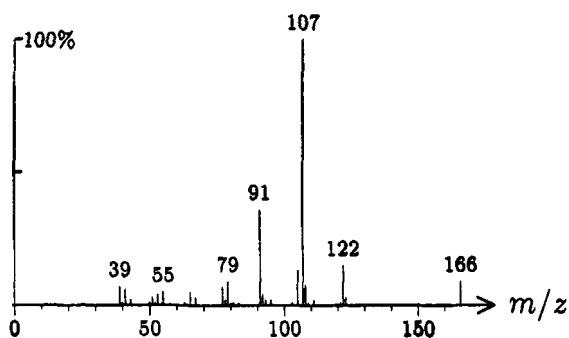
1316  $C_{13}H_{22}O$  194 979  
 theaspirane B



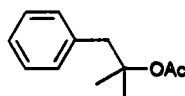
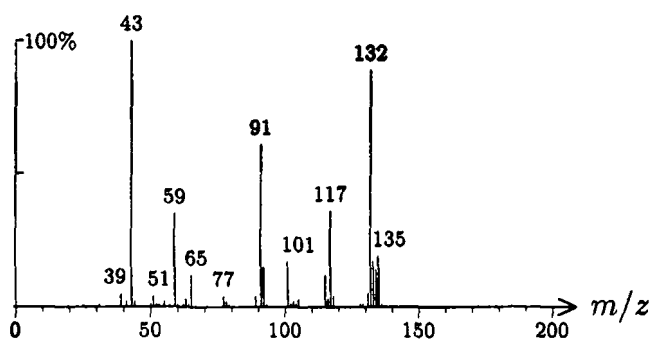
1317  $C_{10}H_{16}O$  152 334 025152-84-5  
 deca-2,4-dienal, (2*E*,4*E*)-



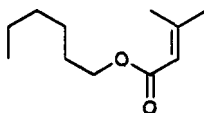
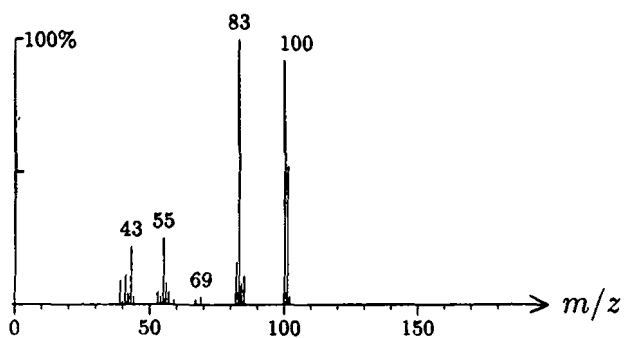
1320  $C_{10}H_{14}O_2$  166 654  
chrysanthenone epoxide



1321  $C_{12}H_{16}O_2$  192 553 000151-05-3  
dimethyl phenethyl acetate,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -

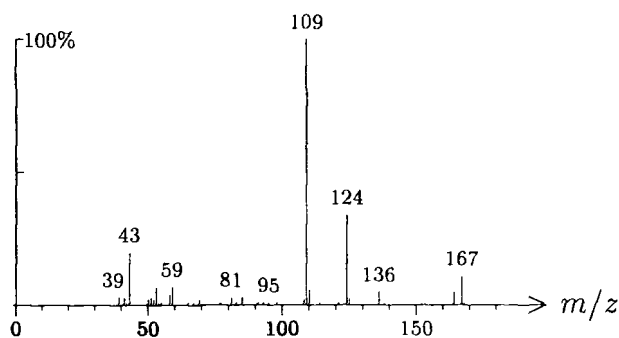
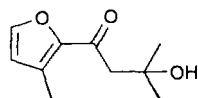


1322  $C_{11}H_{20}O_2$  184 1559 017627-41-7  
hexyl senecioate,  $n$ -

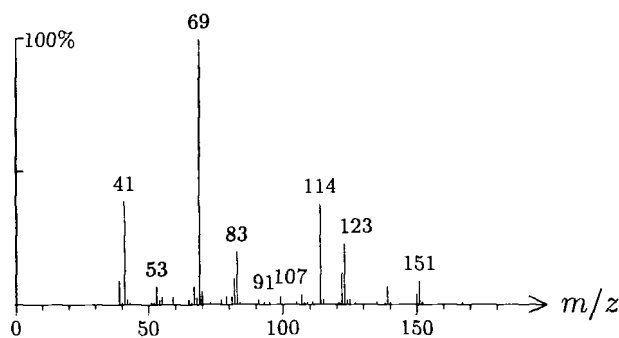
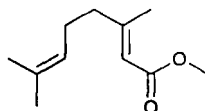




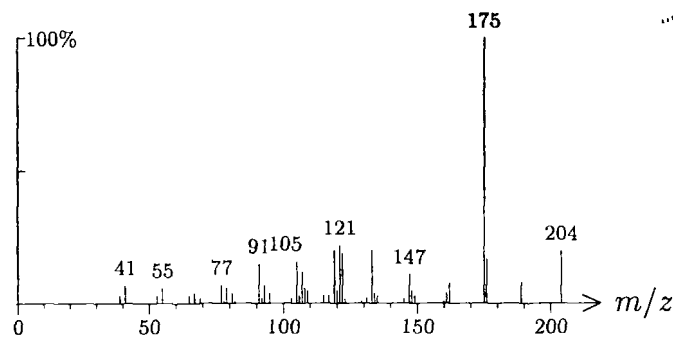
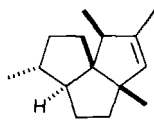
1322 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 182 1097  
naginata ketone alcohol



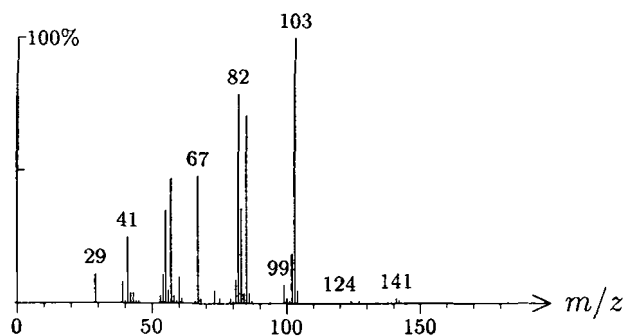
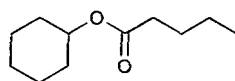
1325 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 1012 002349-14-6  
geranic acid, methyl ester



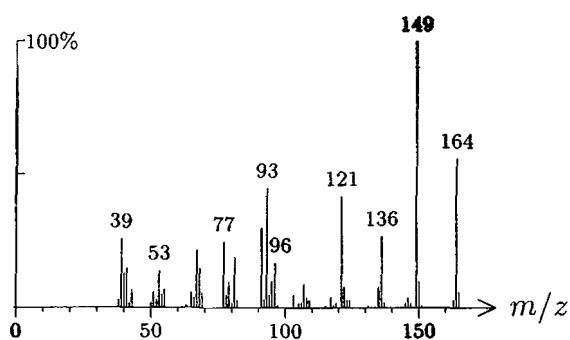
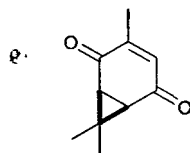
1325 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 636 138752-24-6  
silphiperfol-5-ene



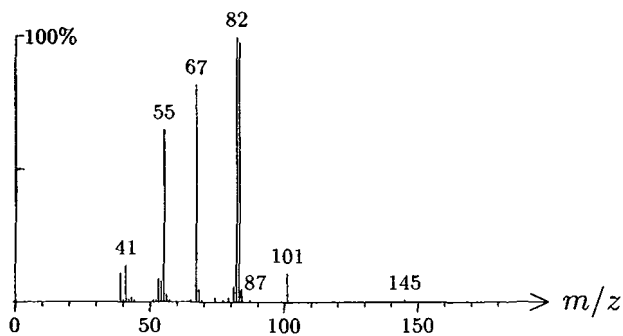
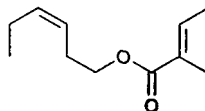
1325 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 184 1269 001551-43-5  
cyclohexyl pentanoate



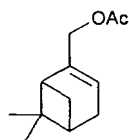
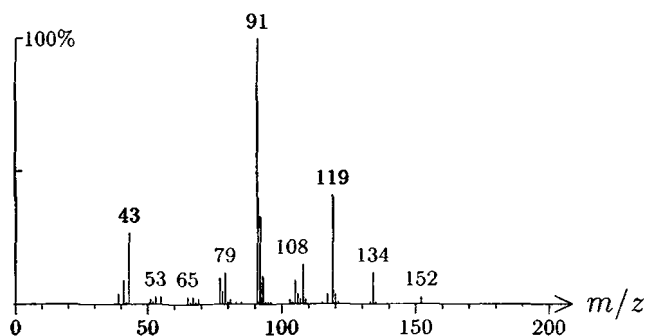
1325 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 164 386  
car-3-en-2,5-dione



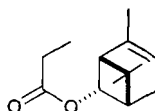
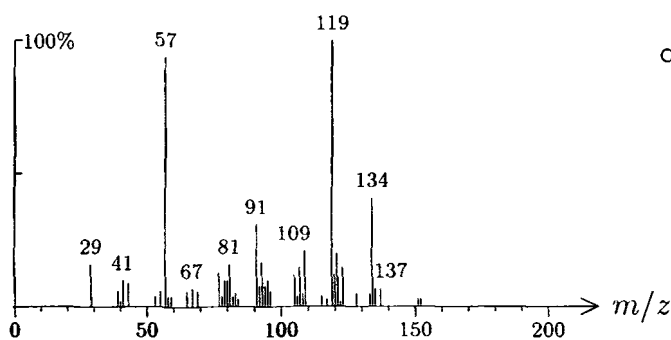
1326 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 435  
hex-3-en-1-yl tiglate, (Z)-



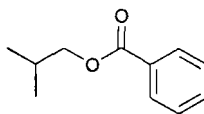
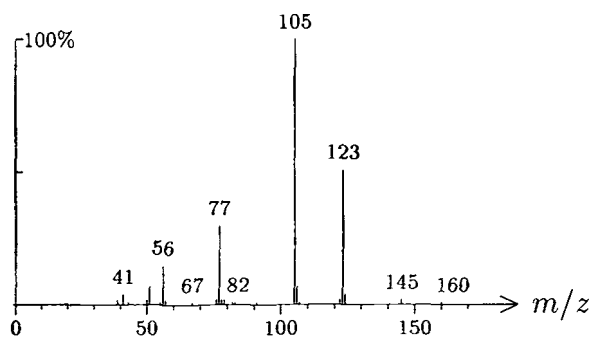
1327 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 1021 001079-01-2  
myrtenyl acetate



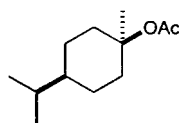
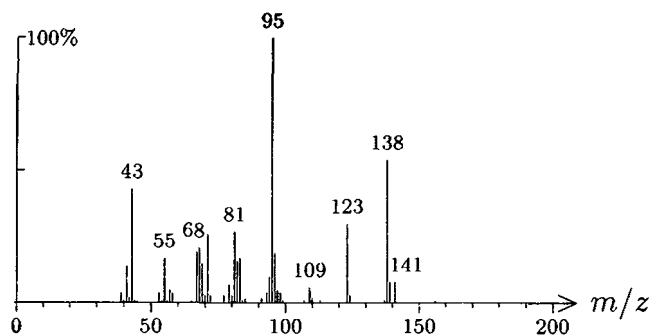
1327 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 208 1456  
chrysanthenyl propionate, *trans*-



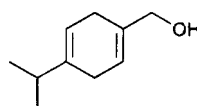
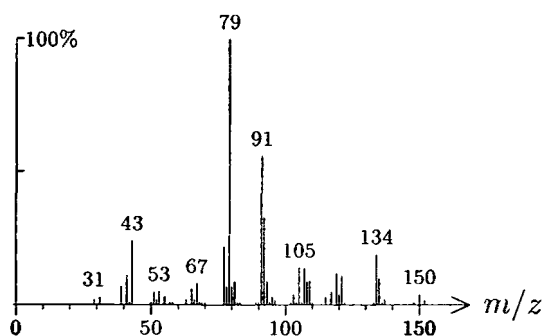
1328 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 178 436 000120-50-3  
butyl benzoate, *iso*-



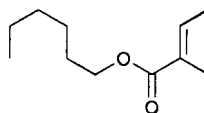
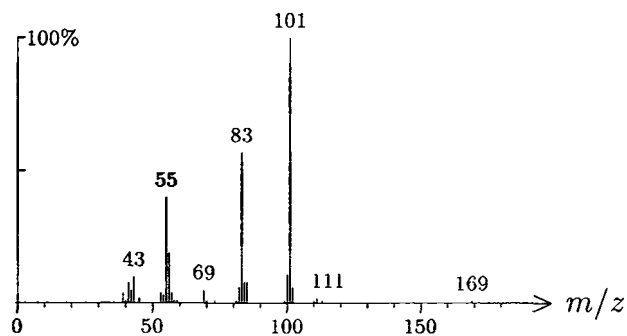
1329  $C_{12}H_{22}O_2$  198 597  
terpineol acetate, *cis*-, dihydro-,  $\beta$ -



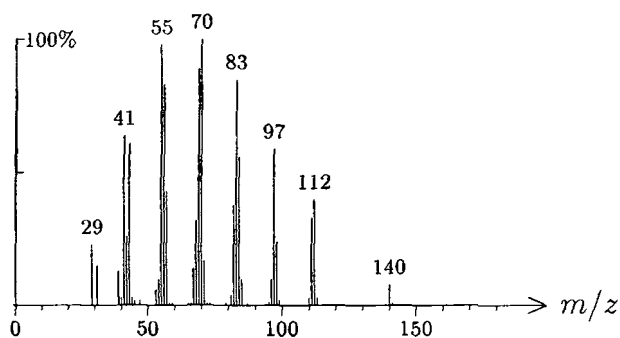
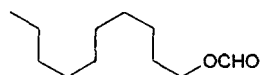
1329  $C_{10}H_{16}O$  152 1440 022539-72-6  
mentha-1,4-dien-7-ol, *para*-



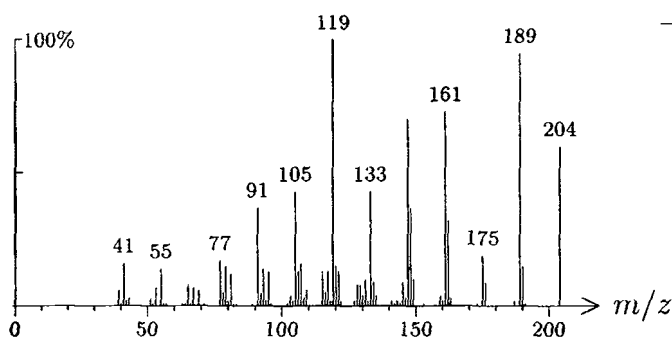
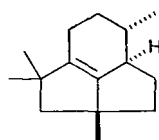
1331  $C_{11}H_{20}O_2$  184 1494 016930-96-4  
hexyl tiglate, *n*-



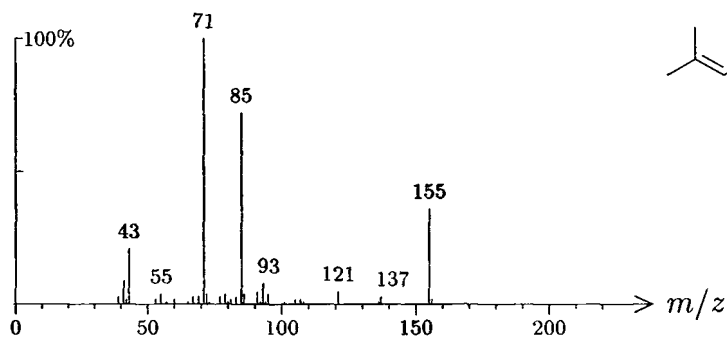
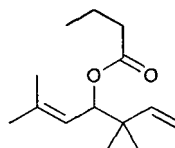
1331  $C_{11}H_{22}O_2$  186 1252 005451-52-5  
decyl formate



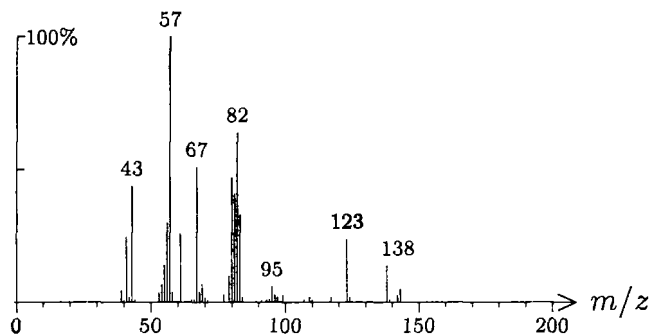
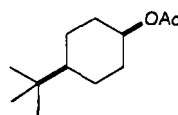
1333  $C_{15}H_{24}$  204 637 080931-09-5  
presilphiperfol-7-ene



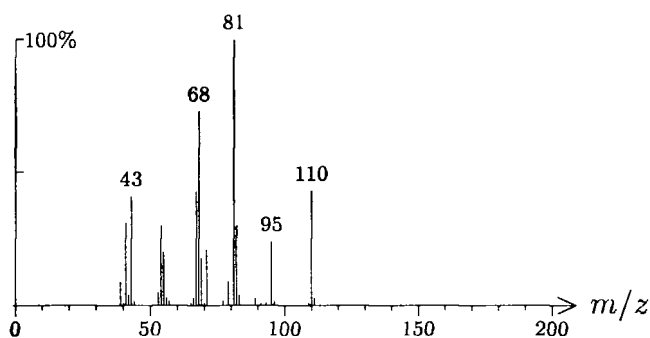
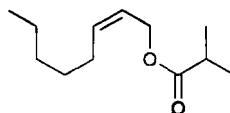
1333  $C_{14}H_{24}O_2$  224 358  
artemisia alcohol butanoate



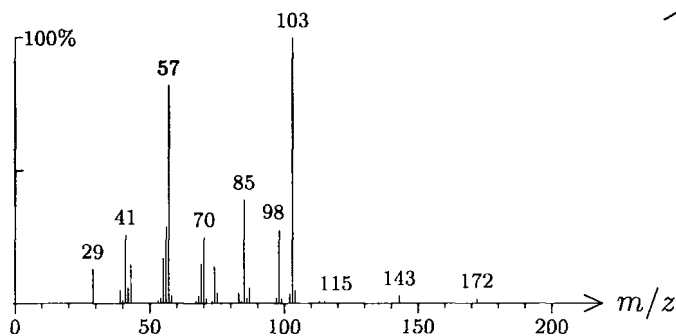
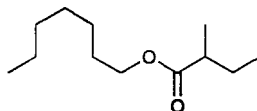
1334 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 554 032210-23-4  
cyclohexyl acetate, 4-tert-butyl-, *cis*-



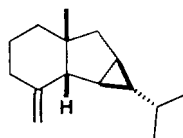
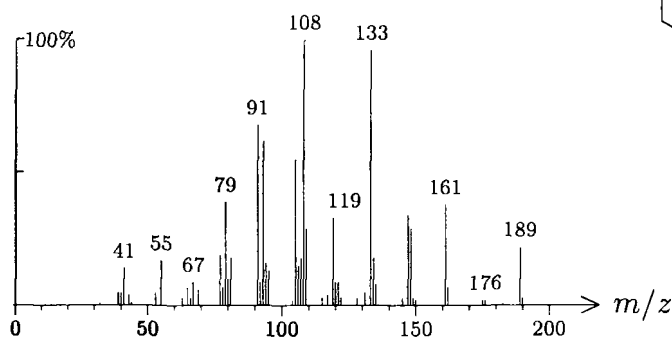
1335 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 1547  
oct-2-en-1-ol isobutanoate, (*Z*)-



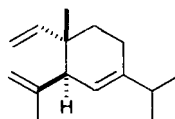
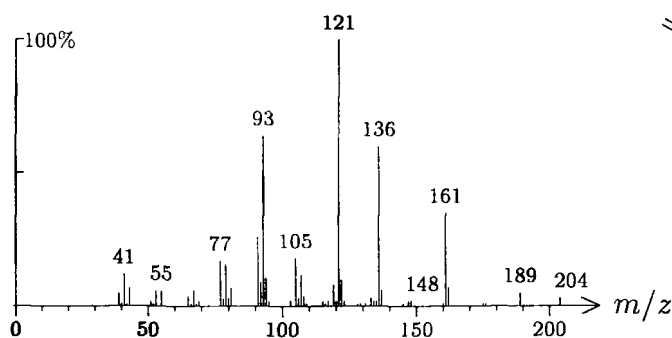
1336 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 200 1297 050862-12-9  
heptyl 2-methylbutanoate, *n*-



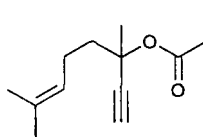
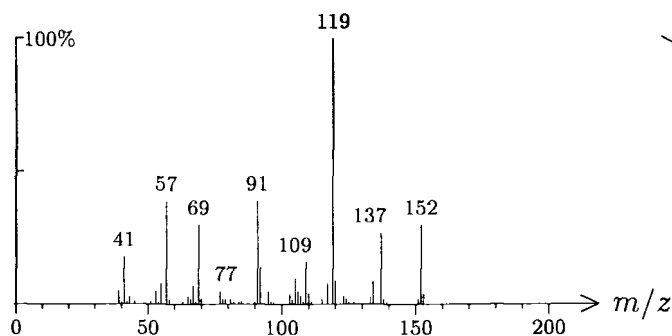
1337  $C_{15}H_{24}$  204 1485  
cycloax-4(15)-ene



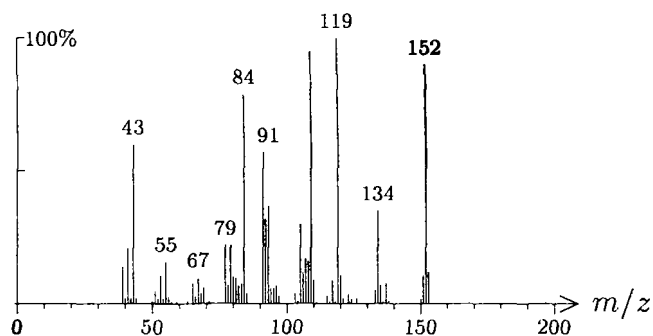
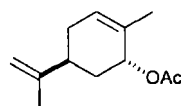
1338  $C_{15}H_{24}$  204 423 020307-84-0  
elemene,  $\delta$ -



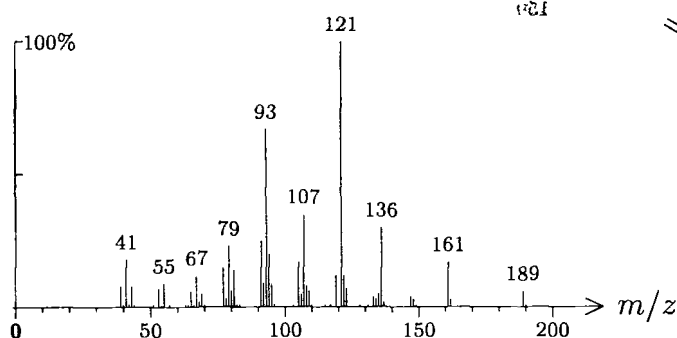
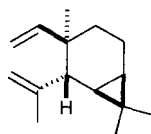
1339  $C_{13}H_{20}O_2$  208 1502  
linalyl propionate, dehydro-



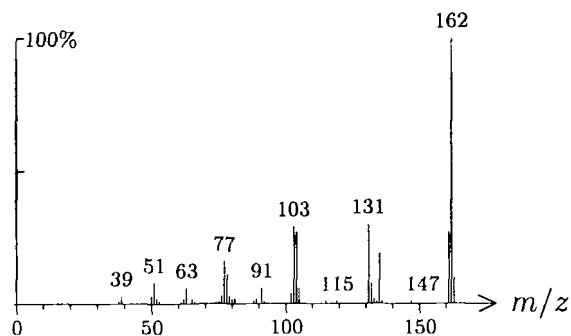
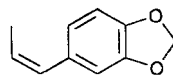
1339 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 1052 001134-95-8  
carveol acetate, *trans*-



1339 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 665 032531-56-9  
bicycloelemene

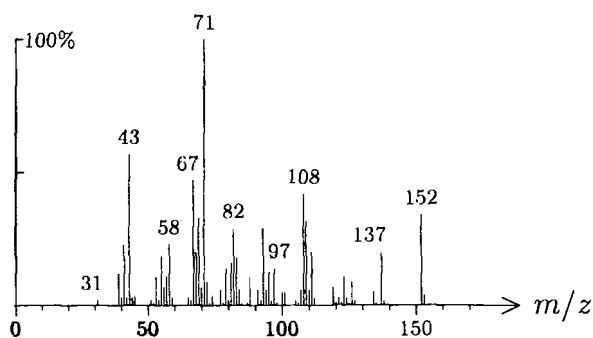
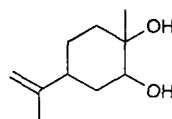


1339 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 162 73 017627-76-8  
safrol, *iso*-, (*Z*)-

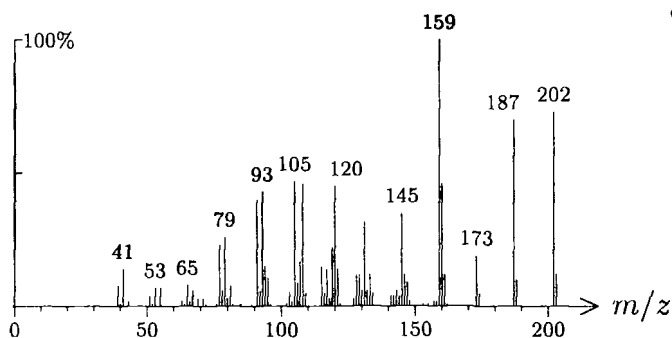
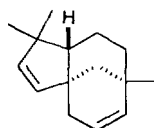




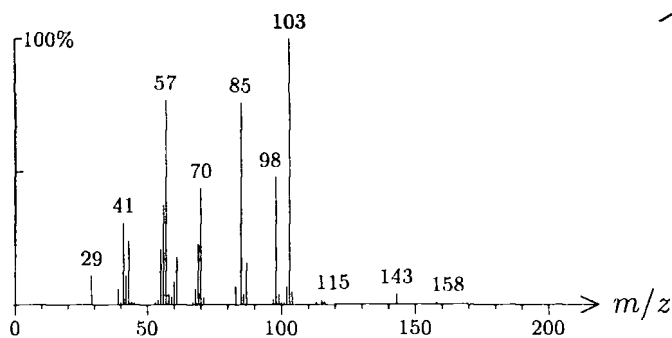
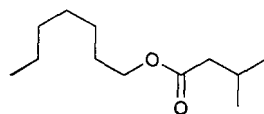
1340 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1552 001946-00-5  
limonene glycol



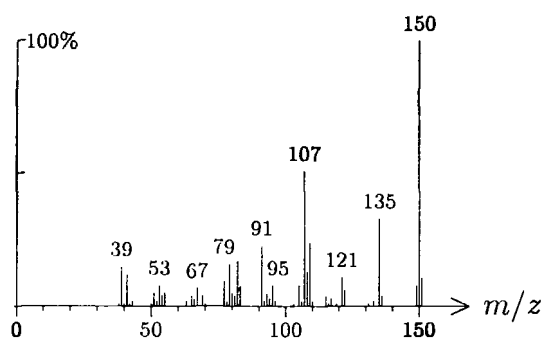
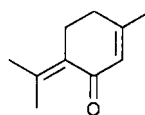
1340 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 772  
clovan-2.9-diene



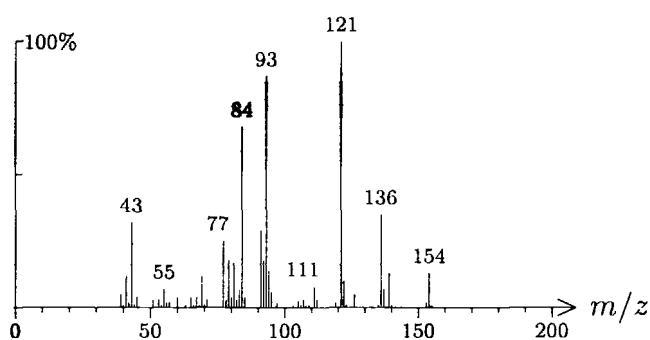
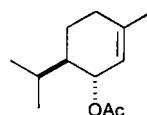
1342 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 200 1296  
heptyl 3-methylbutanoate, *n*-



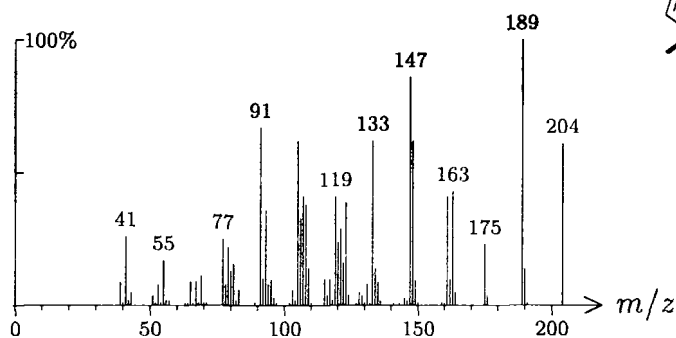
1343 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O 150 1578 000491-09-8  
piperitenone



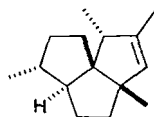
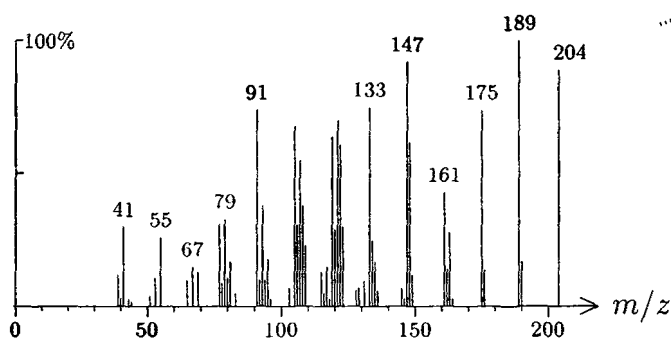
1343 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 369  
piperitol acetate, *trans*-



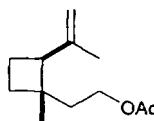
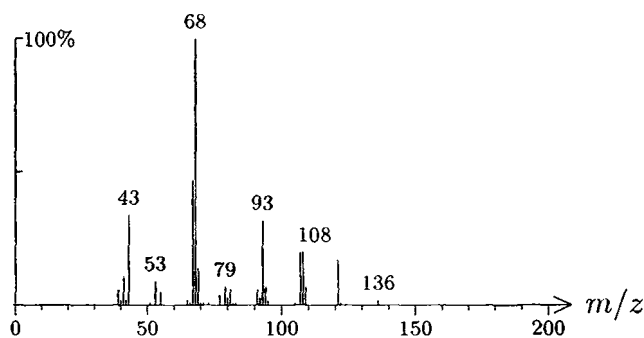
1344 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1111  
silphin-1-ene



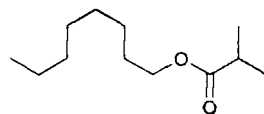
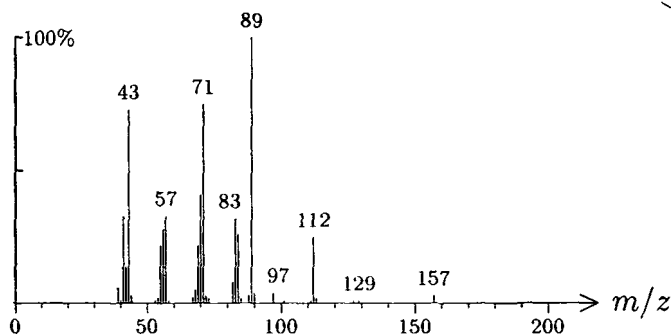
1344  $C_{15}H_{24}$  204 638 138752-23-5  
silhiperfol-5-ene, 7-*epi*-



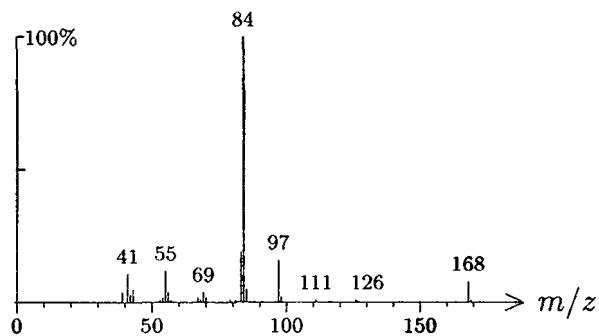
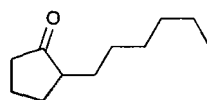
1346  $C_{12}H_{20}O_2$  196 1023  
fragranyl acetate



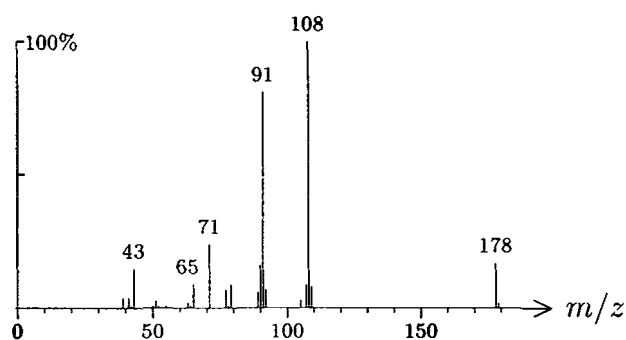
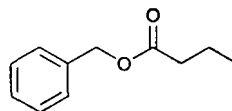
1347  $C_{12}H_{24}O_2$  200 459 000109-15-9  
octyl isobutanoate, *n*-



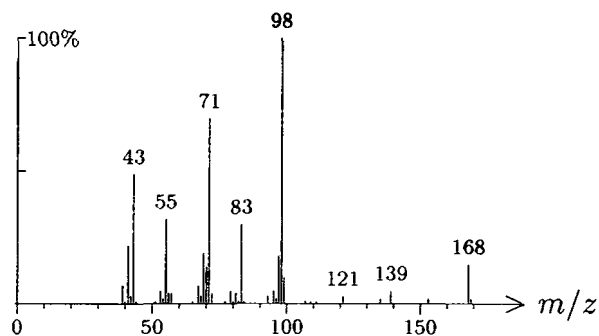
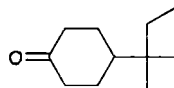
1347 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O 168 607 000095-41-0  
jasmatone



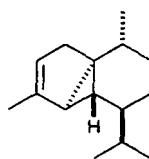
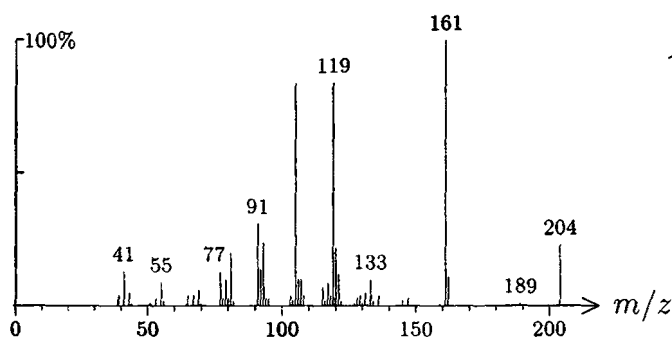
1348 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 178 152 000103-37-7  
benzyl butanoate



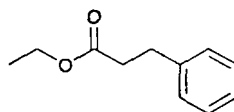
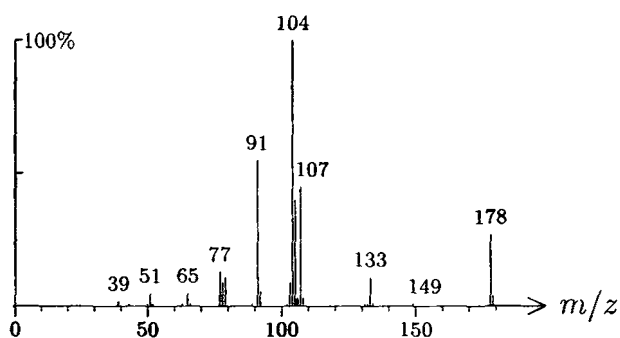
1350 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O 168 602 016587-71-6  
irivone



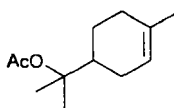
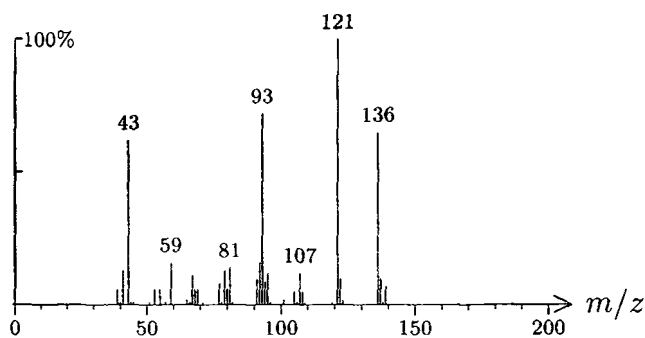
1351 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 276 017699-14-8  
cubebene,  $\alpha$ -



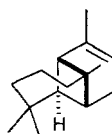
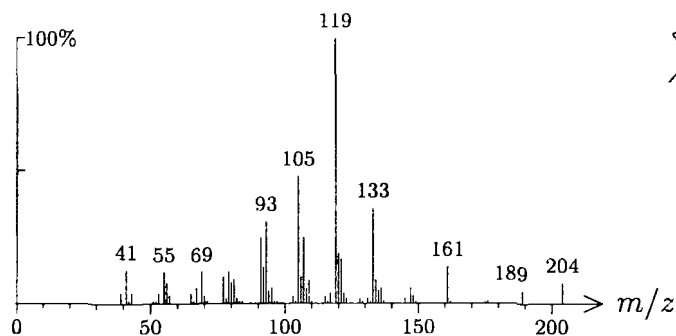
1351 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 178 368  
ethyl 3-phenylpropionate



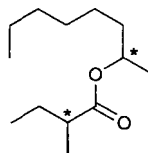
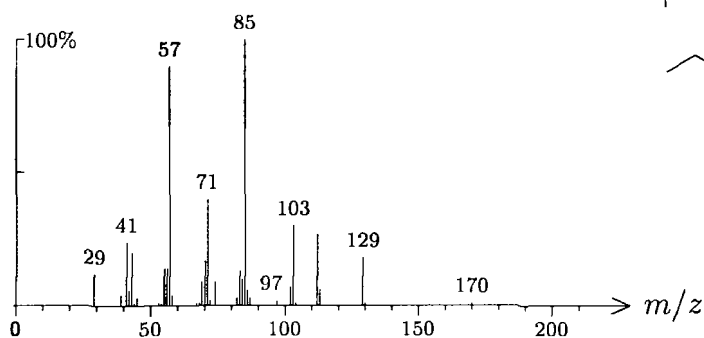
1351 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 46 000080-26-2  
terpineol acetate,  $\alpha$ -



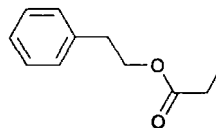
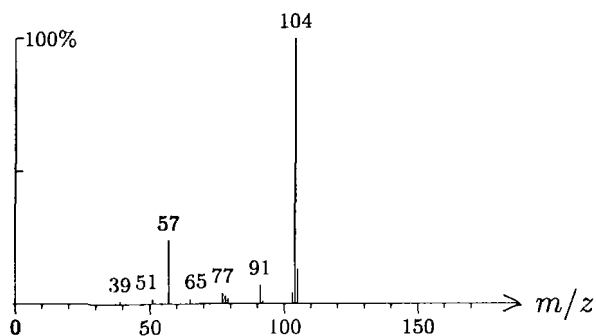
1352 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 265 005989-08-2  
longipinene,  $\alpha$ -



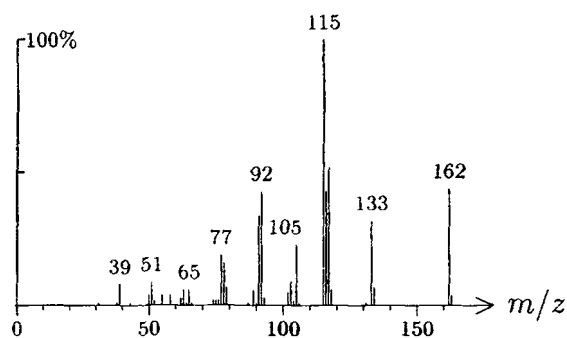
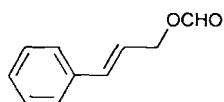
1353 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 214 1294  
octyl 2-methylbutanoate, 2- (diastereomer I)



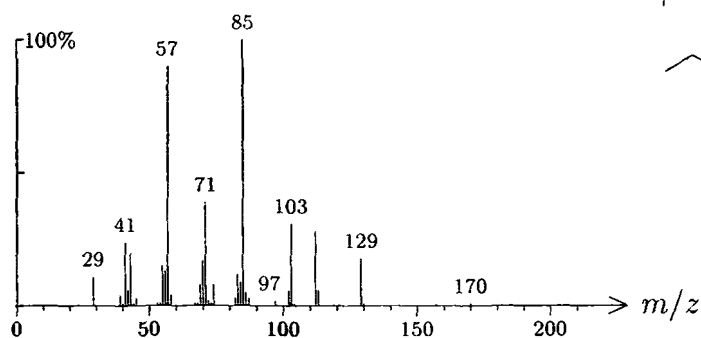
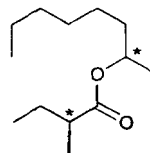
1353 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 178 112 000122-70-3  
phenyl ethyl propionate, 2-



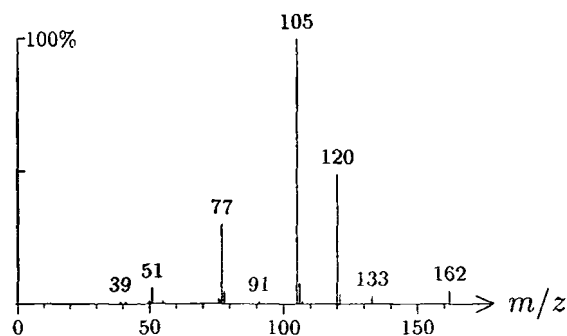
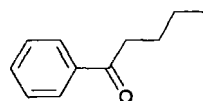
1354 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 162 140 000104-65-4  
cinnamyl formate, (*E*)-



1354 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 214 1295  
octyl 2-methylbutanoate, 2- (diastereomer II)

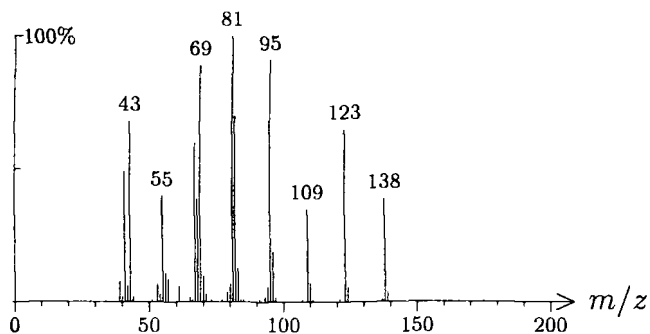
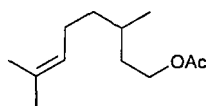


1355 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O 162 1495 001009-14-9  
valerophenone

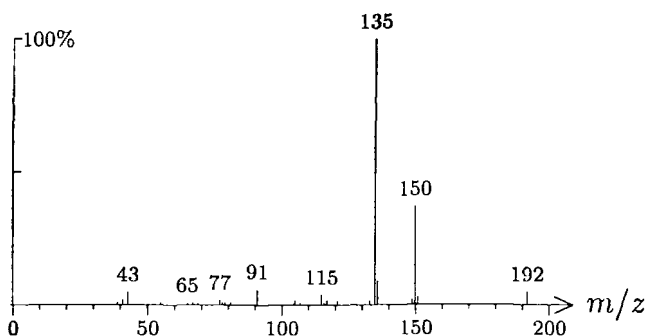
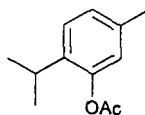
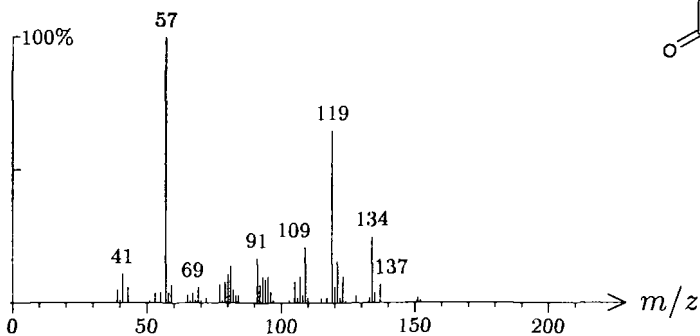
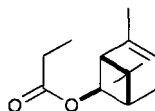


1355 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 198 214 000150-84-5

citronellyl acetate

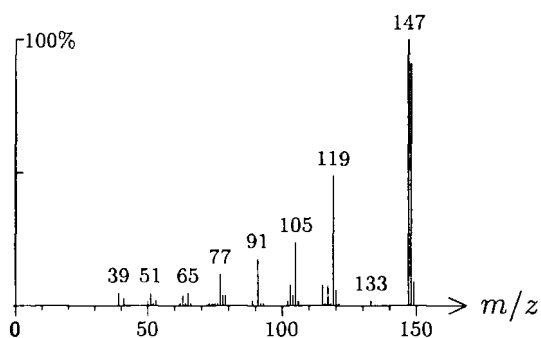
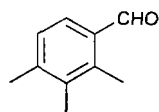
1356 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 101 000528-79-0

thymol acetate

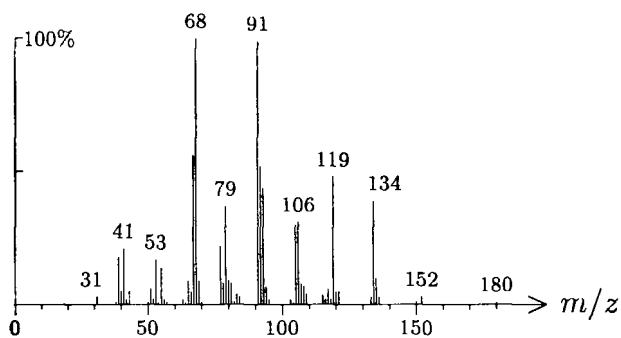
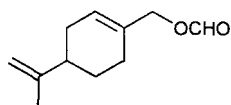
1356 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 210 569chrysanthenyl propionate, *cis*-



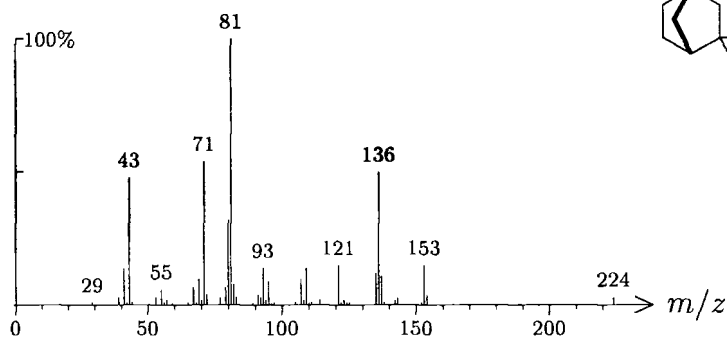
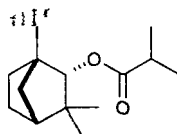
1356  $C_{10}H_{12}O$  148 495 034341-29-2  
benzaldehyde, 2,3,4-trimethyl-



1356  $C_{11}H_{16}O_2$  180 141  
perilla alcohol, formate

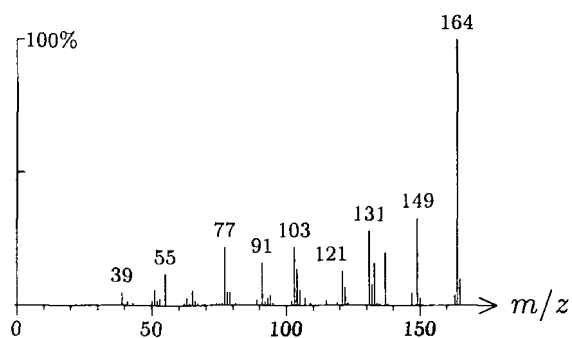
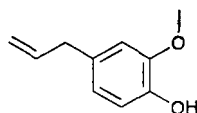
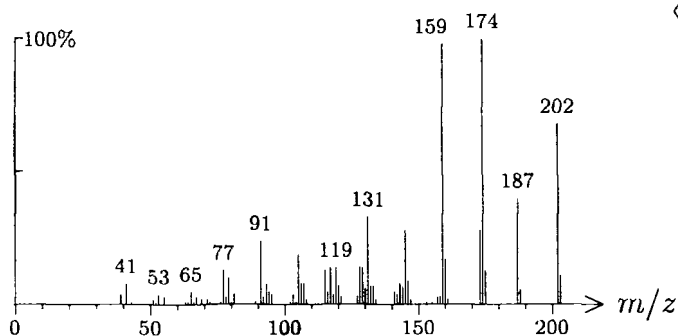
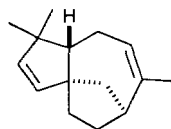


1357  $C_{14}H_{24}O_2$  224 783  
fenchyl isobutanoate,  $\alpha$ -

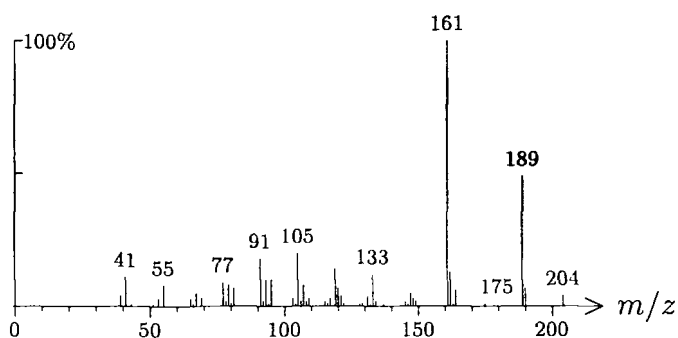
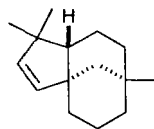


1359 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 164 74 000097-53-0

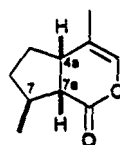
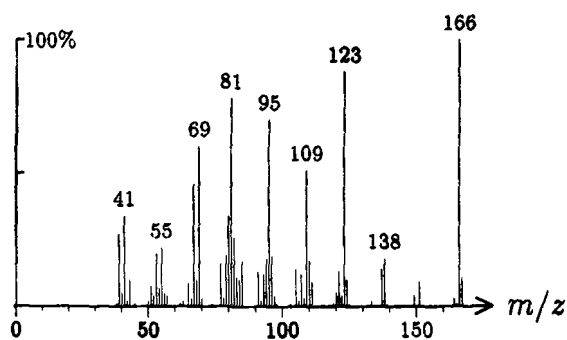
eugenol

1360 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 773clova-2,7-diene, 12(8→9)*abeo*-1360 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 396 000469-92-1

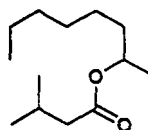
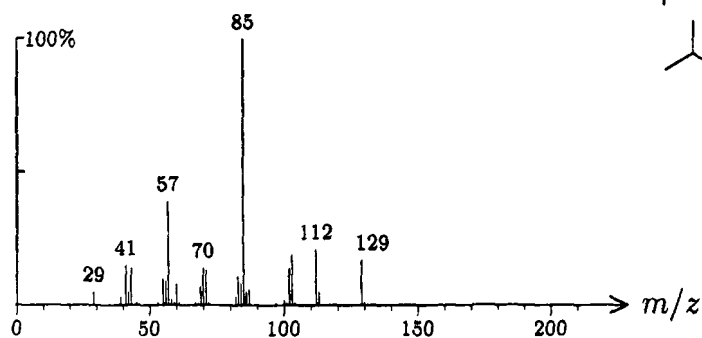
clovene



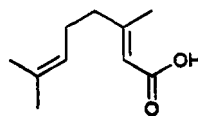
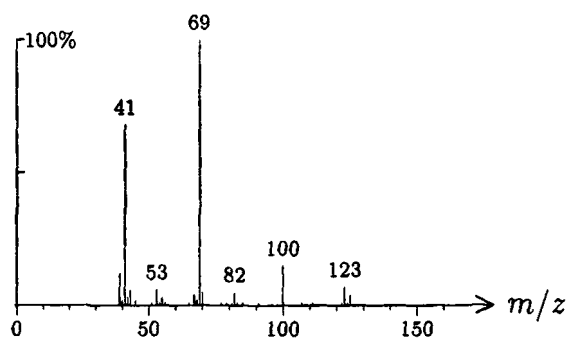
1361  $C_{10}H_{14}O_2$  166 1008 021651-62-7  
nepetalactone, (4*aS*,7*S*,7*aS*)-



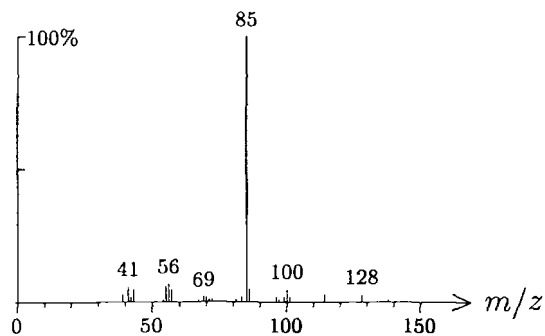
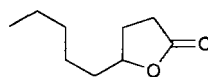
1361  $C_{13}H_{26}O_2$  214 1293  
octyl 3-methylbutanoate, 2-



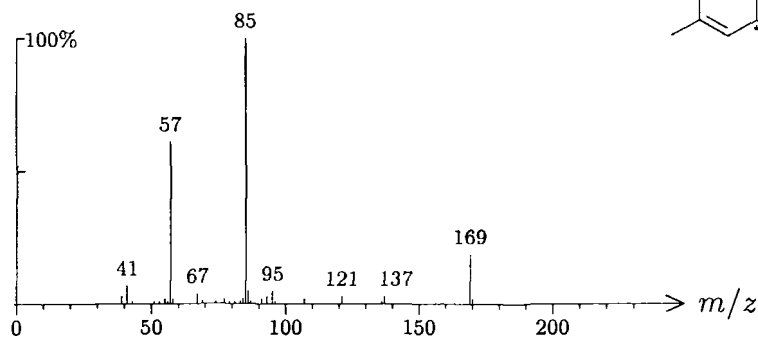
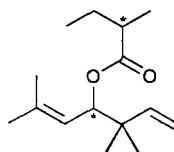
1361  $C_{10}H_{16}O_2$  168 1538 000459-80-3  
geranic acid



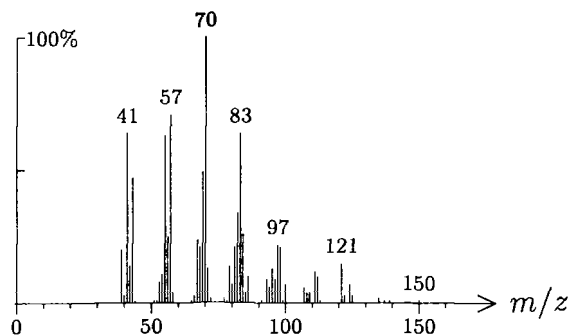
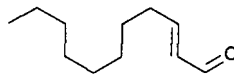
1364 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 156 588 000104-61-0  
nonanolide, 4-



1364 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 361  
artemisia alcohol 2-methyl butanoate  
(diastereomer)

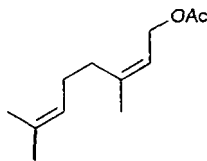
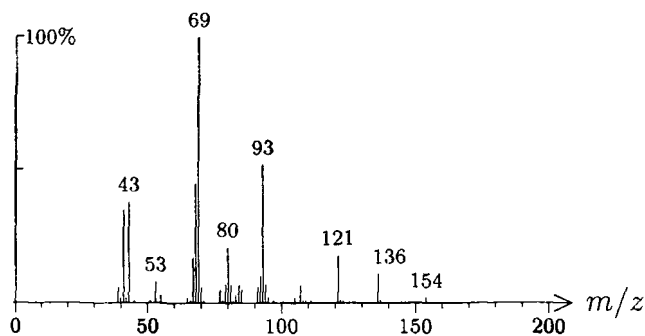


1365 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O 168 335 002463-77-6  
undec-2-enal, (*E*)-

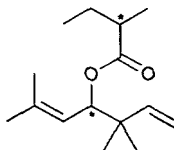
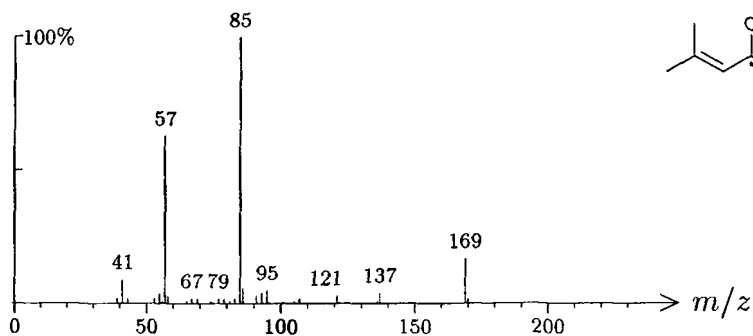
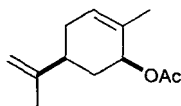
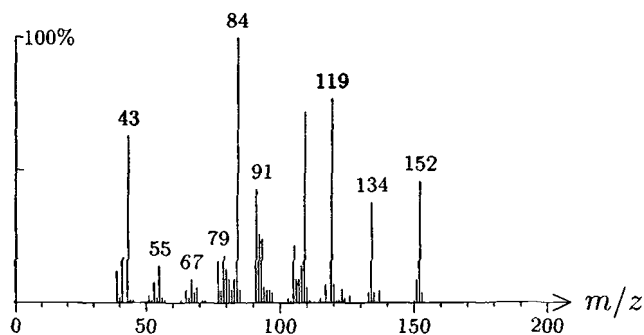


1366 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 75 000141-12-8

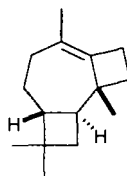
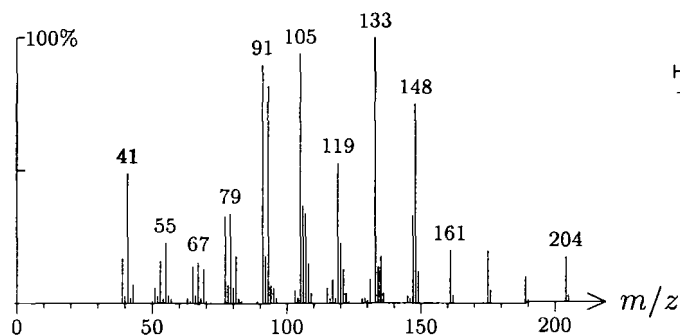
neryl acetate

1367 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 360

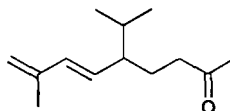
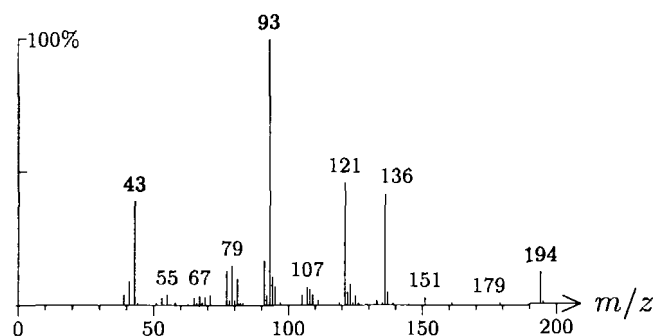
artemisia alcohol 2-methyl butanoate

1367 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 1143 001205-42-1carveol acetate, *cis*-

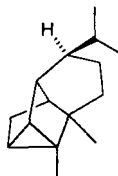
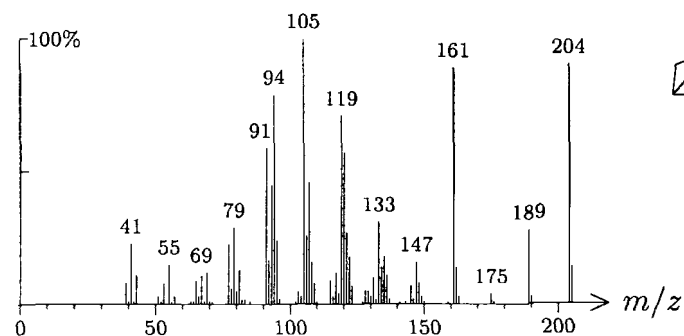
1367 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 398  
5,8-cyclocaryophyll-4-ene, (1*R*,8*R*,9*S*)-



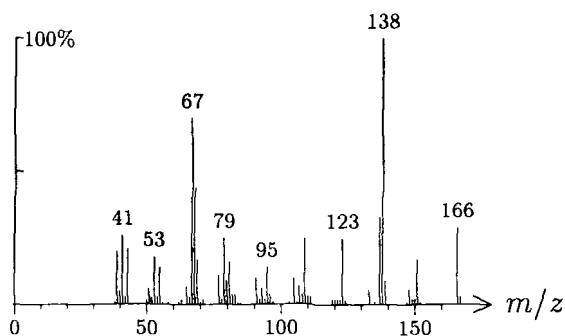
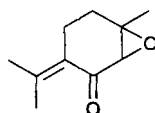
1368 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O 194 1553 054868-48-3  
solanone, (*E*)-



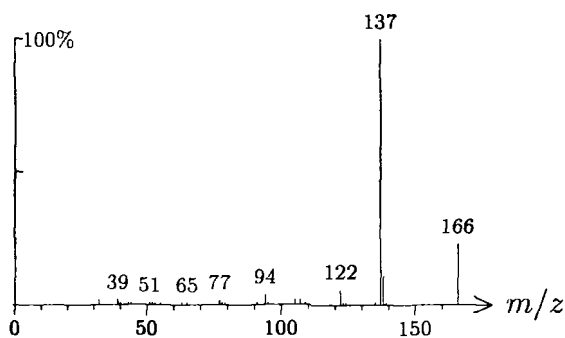
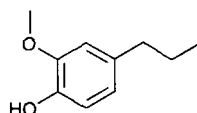
1368 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 483 022469-52-9  
cyclosativene



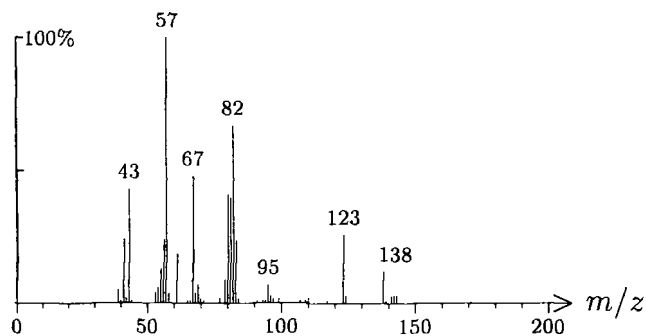
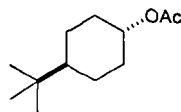
1368  $C_{10}H_{14}O_2$  166 1007  
piperitenone oxide



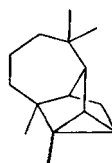
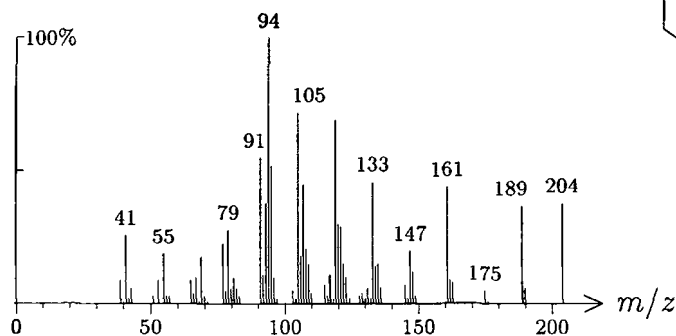
1369  $C_{10}H_{14}O_2$  166 1391 002785-87-7  
eugenol, dihydro-



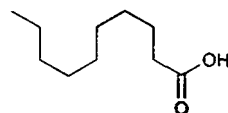
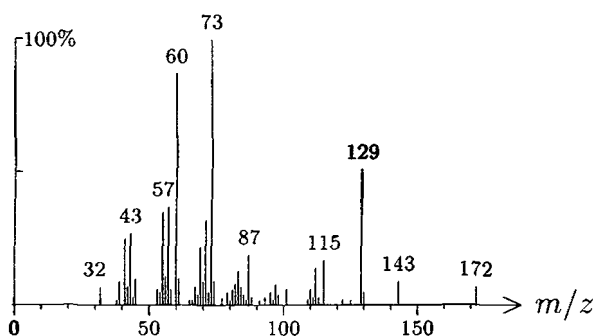
1370  $C_{12}H_{22}O_2$  198 555 032210-23-4  
cyclohexyl acetate, 4-tert-butyl-, *trans*-



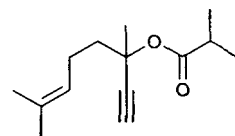
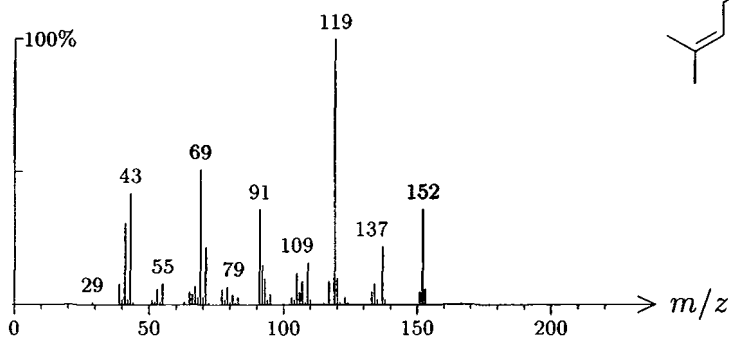
1370 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 799 001137-12-8  
longicyclene



1370 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 172 1525 000334-48-5  
decanoic acid

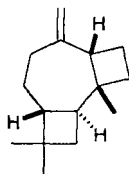
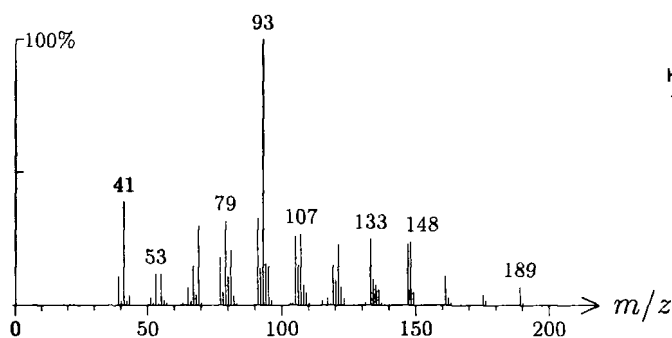


1371 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 805  
linalyl isobutanoate, dehydro-

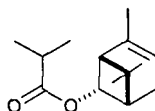
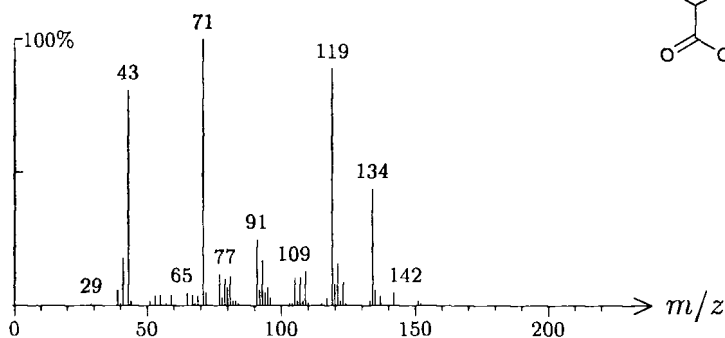




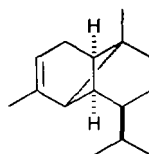
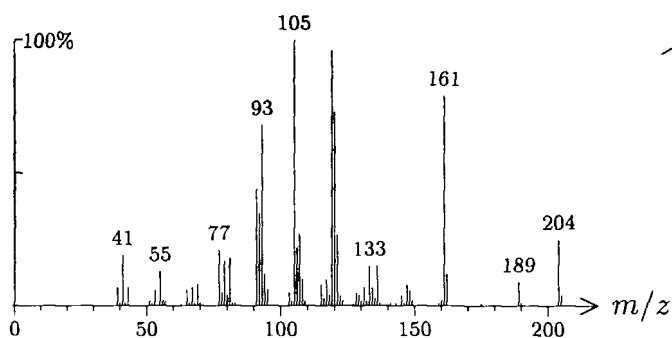
1371  $C_{15}H_{24}$  204 399  
 caryophyll-4(12)-ene, 5,8-cyclo-(1*R*,5*S*,8*R*,9*S*)-



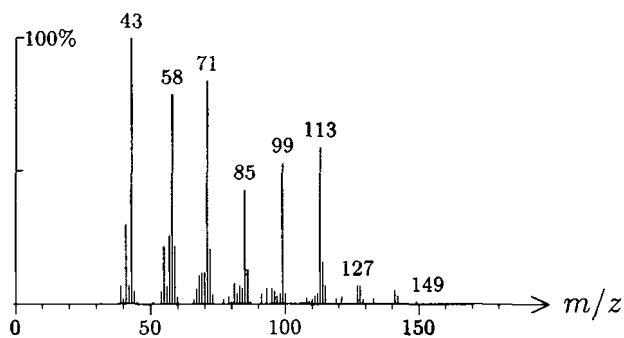
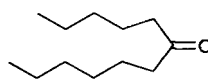
1372  $C_{14}H_{22}O_2$  222 1457  
 chrysanthenyl isobutanoate, *trans*-



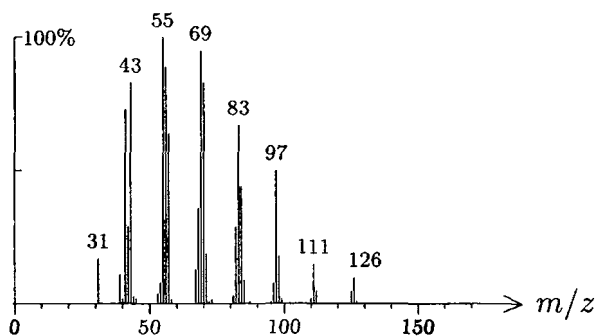
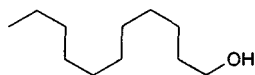
1372  $C_{15}H_{24}$  204 530 014912-44-8  
 ylangene,  $\alpha$ -



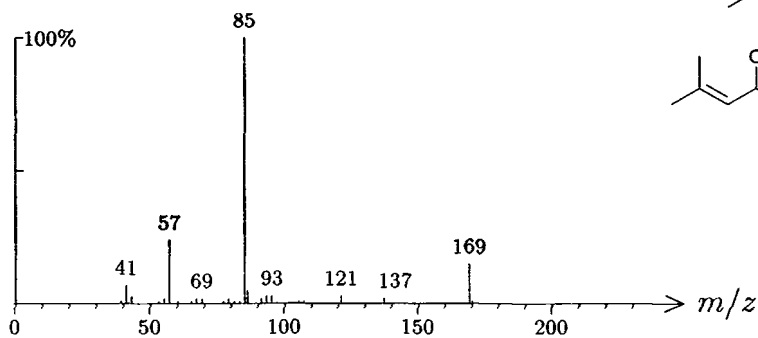
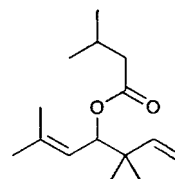
1373 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O 184 1511 006064-27-3  
dodecan-6-one



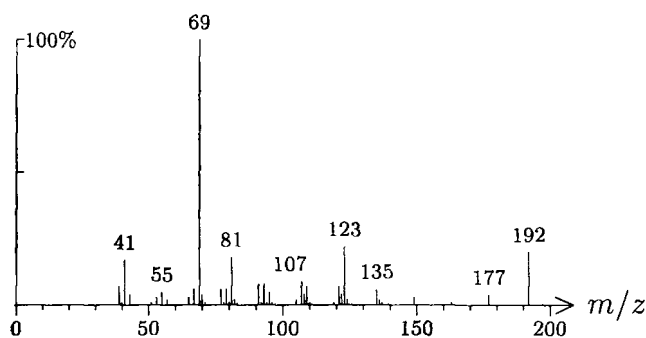
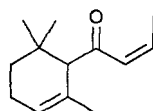
1374 C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O 172 1205 000112-42-5  
undecanol, n-



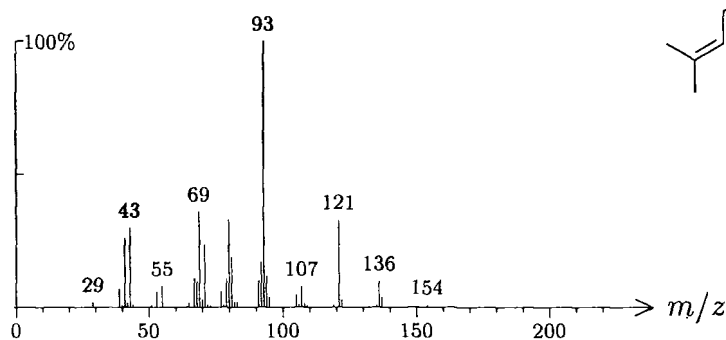
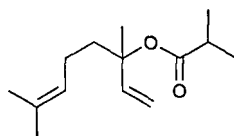
1374 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 359  
artemisia alcohol 3-methyl butanoate



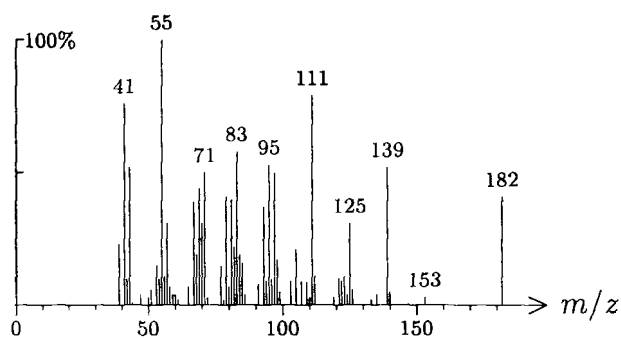
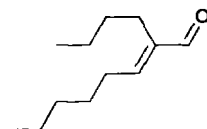
1375 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O 192 558 057549-93-6  
 damascone, (Z)- $\alpha$ -



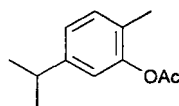
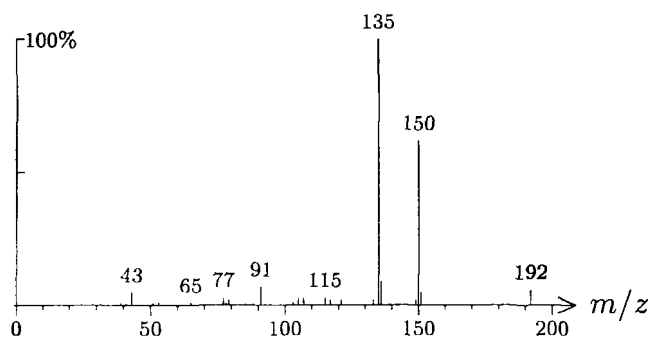
1375 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 86 000078-35-3  
 linalyl isobutanoate



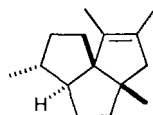
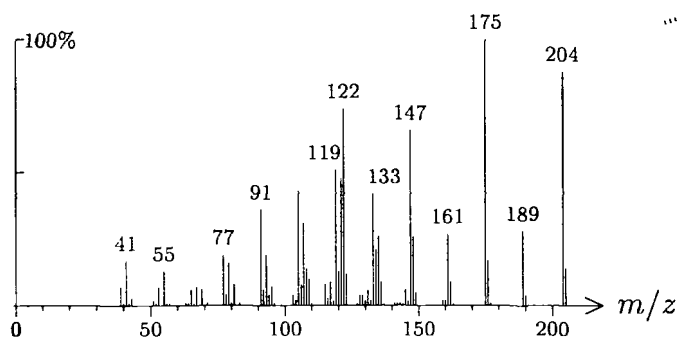
1375 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O 182 1512 013019-16-4  
 oct-2-enal, 2-butyl-



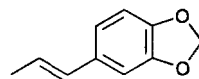
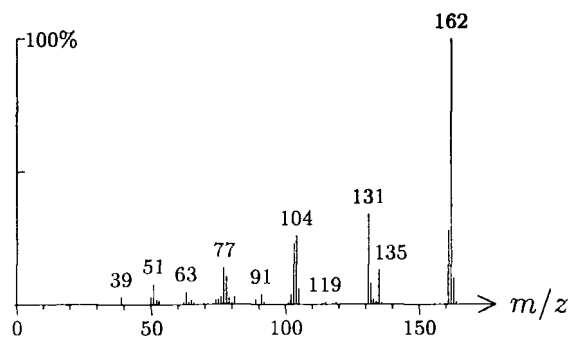
1375 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 102 006380-28-5  
carvacrol acetate



1376 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 639 074284-56-3  
silphiperfol-6-ene

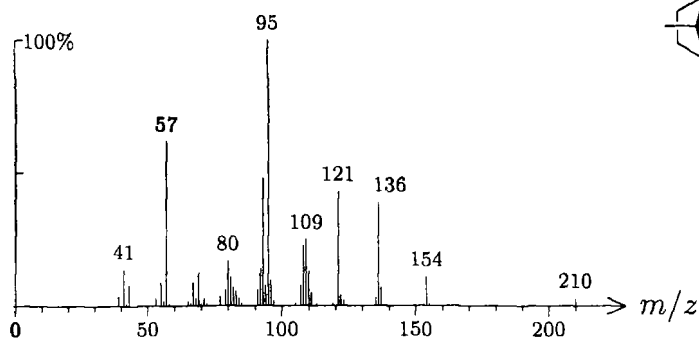
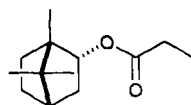
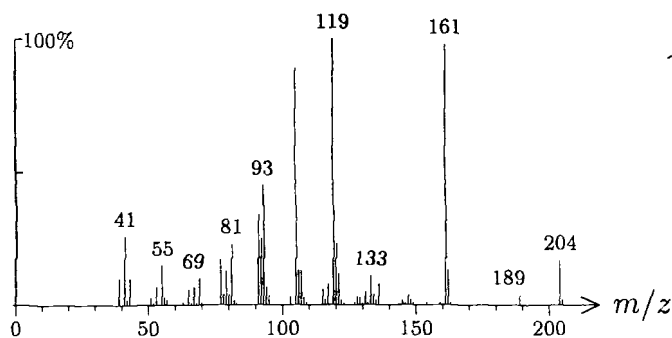
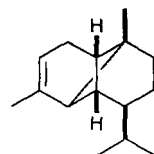
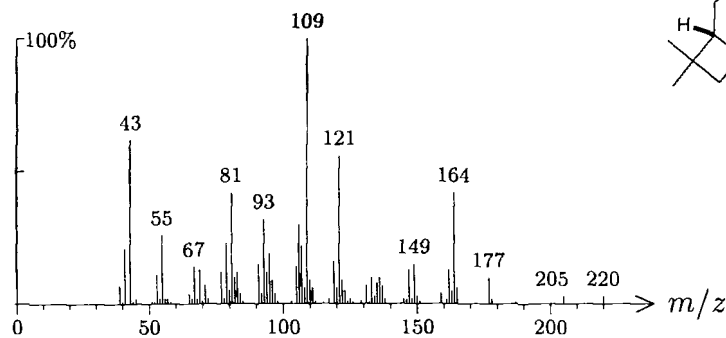
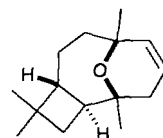


1377 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 162 76 004043-71-4  
safrol, *iso*-, (*E*)-

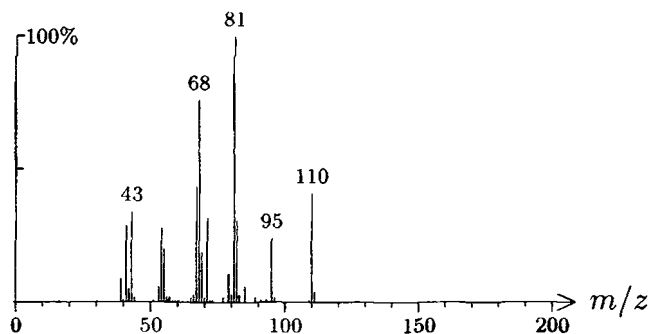
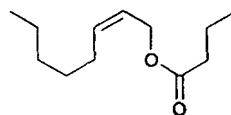


1378  $C_{13}H_{22}O_2$  210 113

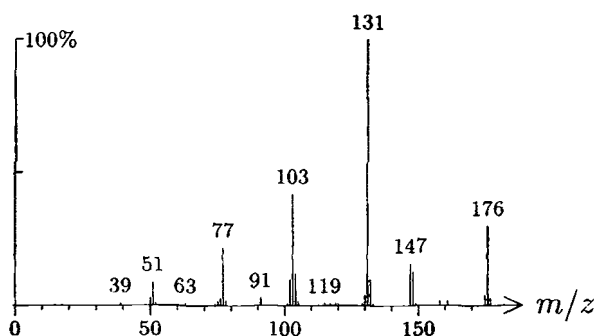
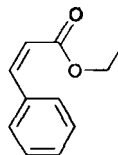
bornyl propionate

1378  $C_{15}H_{24}$  204 28 003856-25-5сopaene,  $\alpha$ -1378  $C_{15}H_{24}O$  220 312caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-,  $\Delta^{5,6}$ -

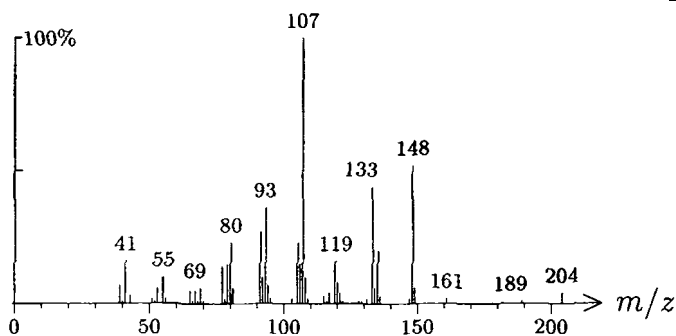
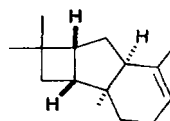
1378  $C_{12}H_{22}O_2$  198 468  
oct-2-en-1-ol butanone, (Z)-



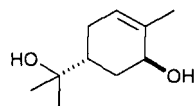
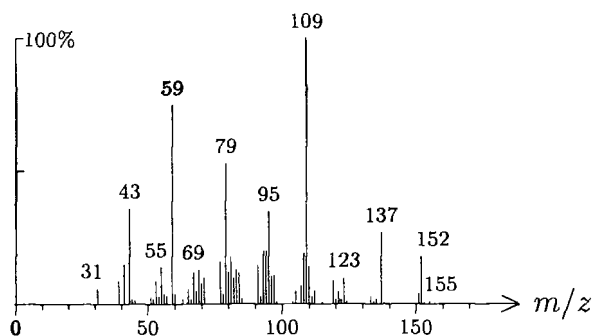
1378  $C_{11}H_{12}O_2$  176 1605 004610-69-9  
ethyl cinnamate (Z)-



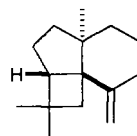
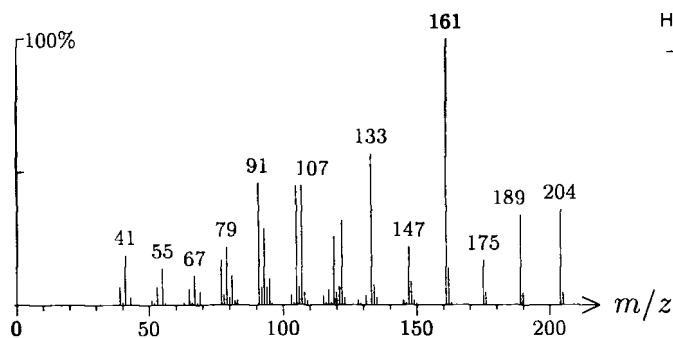
1380  $C_{15}H_{24}$  204 395  
caryophyll-4-ene, 3,8-cyclo-(1R,3S,8S,9R)-



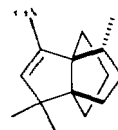
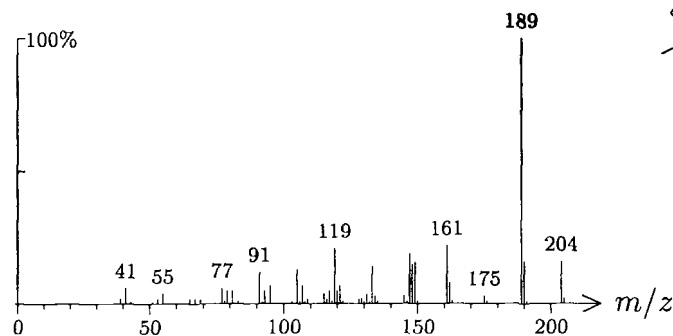
1380 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 1526 032226-54-3  
 sobrerol, *trans*-



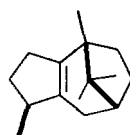
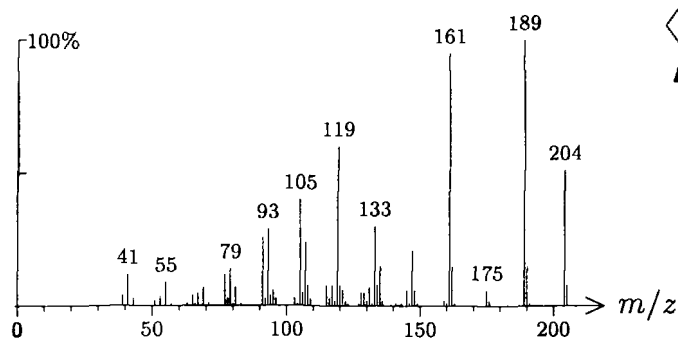
1381 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 840 056684-97-0  
 panasinsene,  $\beta$ -



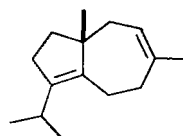
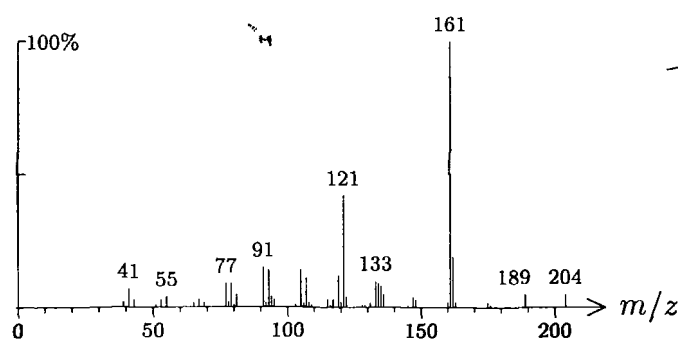
1381 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1112  
 modhephene



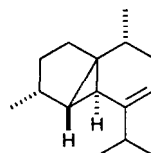
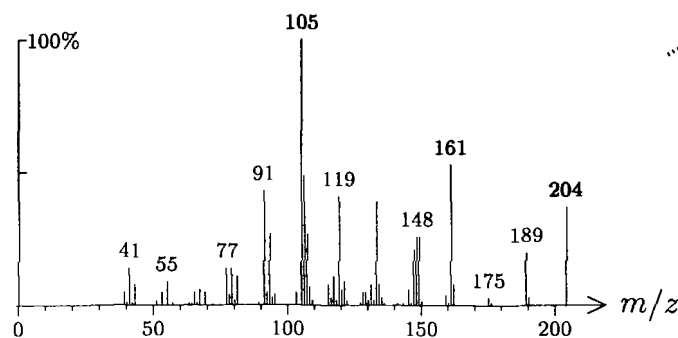
1381 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 864 000514-51-2  
patchoulene,  $\beta$ -



1381 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 484 016661-00-0  
daucene

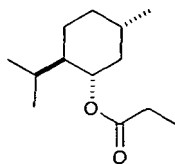
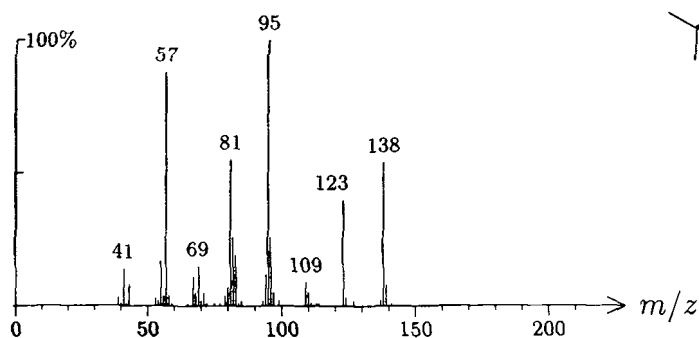


1381 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1385  
cubebene, 7-

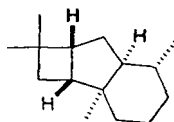
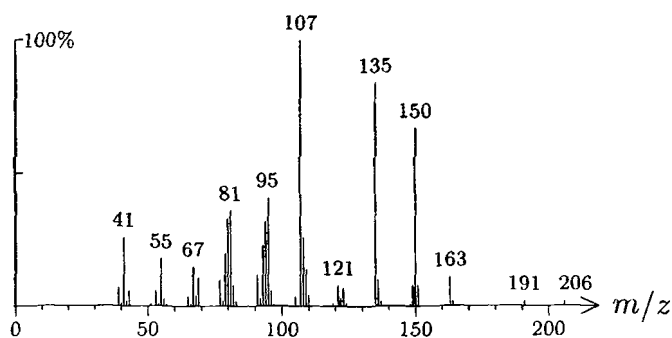




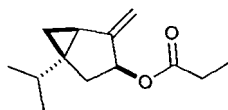
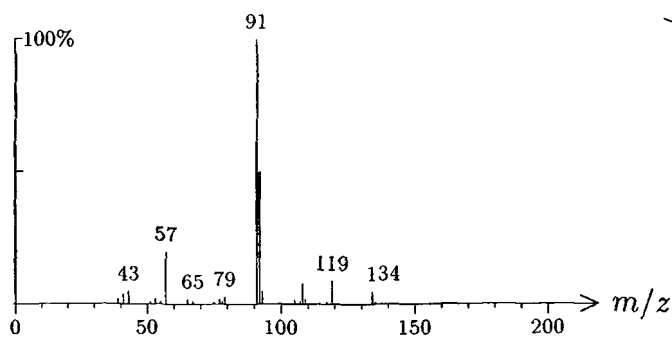
1381  $C_{13}H_{24}O_2$  212 114  
menthyl propionate



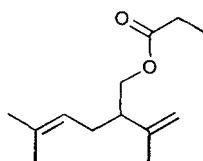
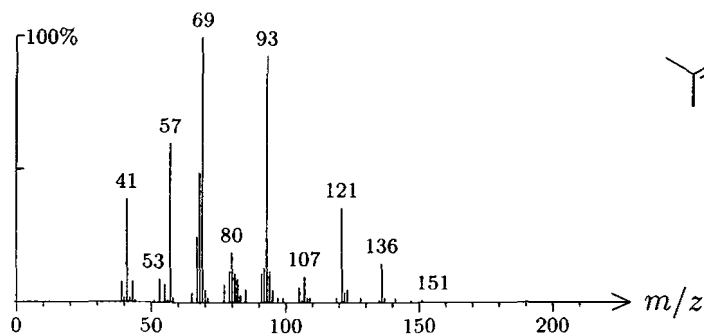
1382  $C_{15}H_{26}$  206 1311  
caryophyllane, 3,8-cyclo-, (1*R*,3*S*,4*R*,8*R*,9*R*)-



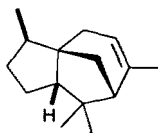
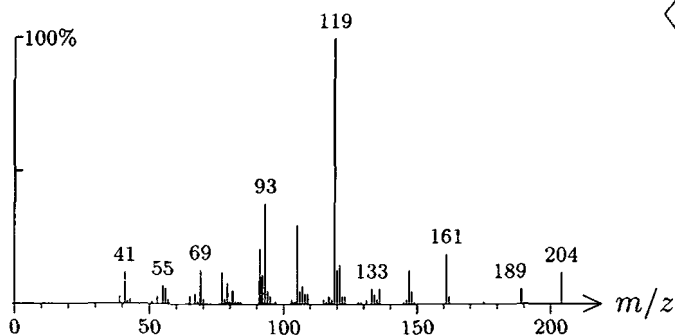
1382  $C_{13}H_{20}O_2$  208 362  
sabinyl propionate, *trans*-



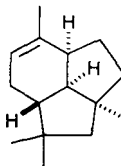
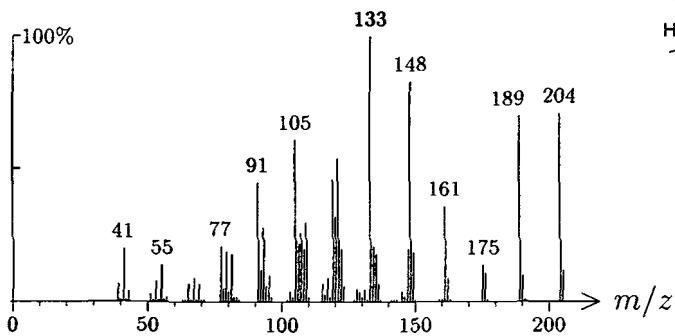
1382  $C_{13}H_{22}O_2$  210 535  
lavandulyl propionate



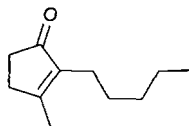
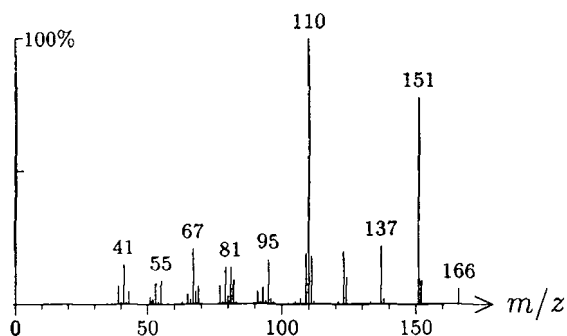
1382  $C_{15}H_{24}$  204 895  
funebrene,  $\alpha$ -



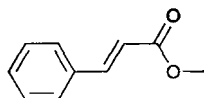
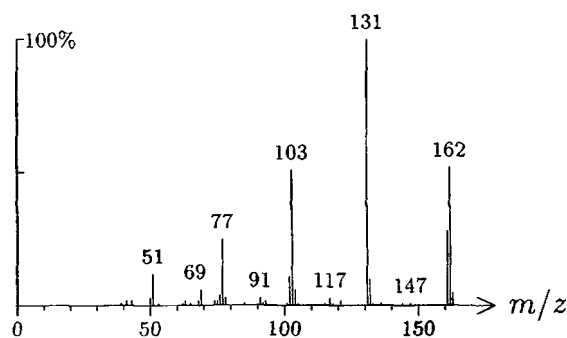
1383  $C_{15}H_{24}$  204 850  
caryophyll-3-ene, 10(9 $\rightarrow$ 8)*abeo*-, 5,9-cyclo-  
(1*R*,5*S*,8*S*,9*S*)-



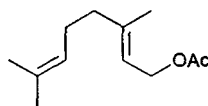
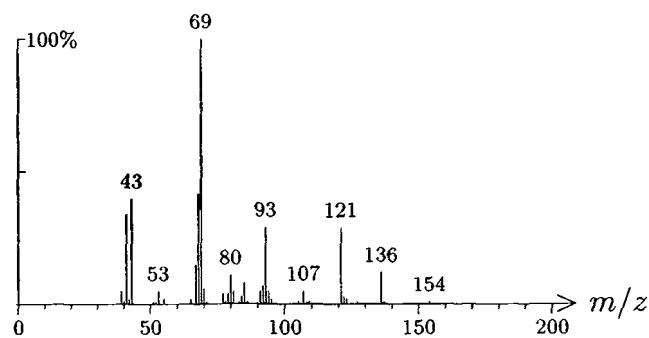
1384 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O 166 557 001128-08-1  
 jasmone, dihydro-



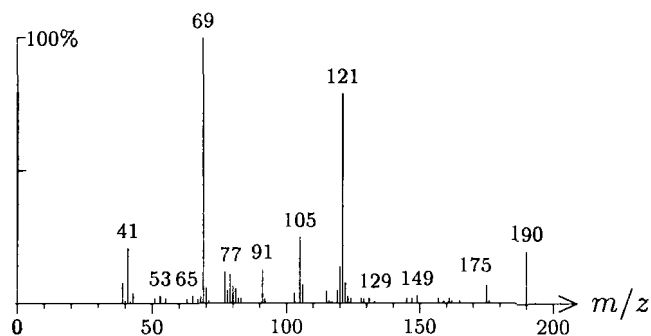
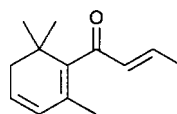
1385 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 162 346 000103-26-4  
 methyl cinnamate, (E)-



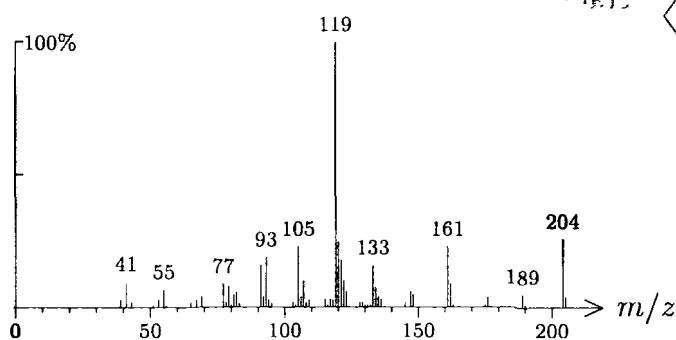
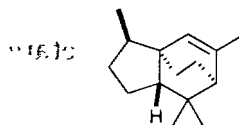
1385 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196 77 000105-87-3  
 geranyl acetate



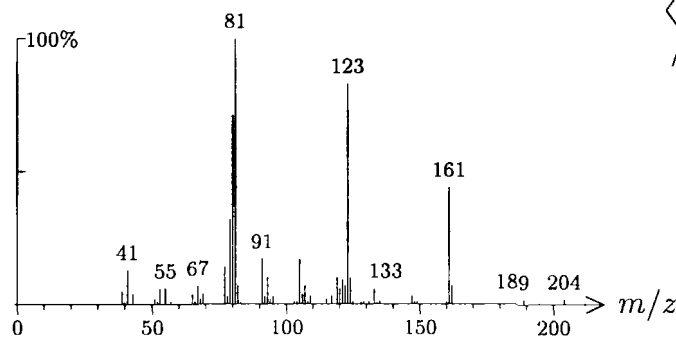
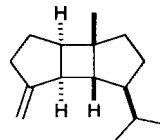
1385 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O 190 1490 023726-93-4  
damascenone,  $\beta$ -(*E*)-



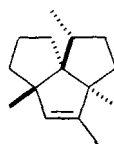
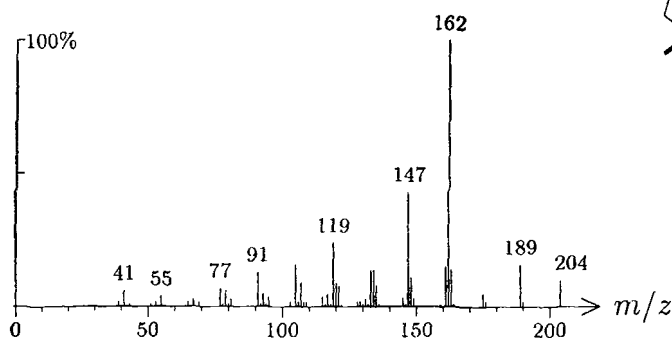
1387 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1386  
duprezianene,  $\alpha$ -



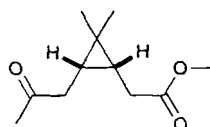
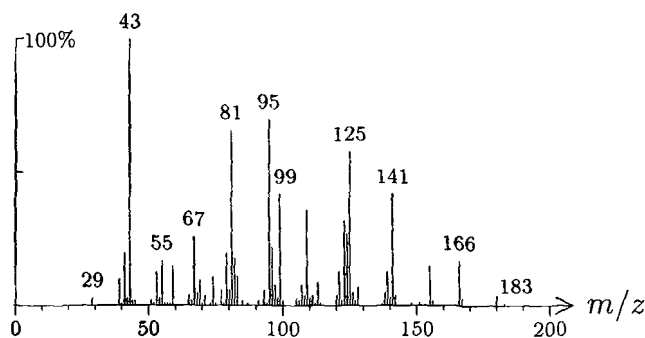
1387 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 424 005208-59-3  
bourbonene,  $\beta$ -



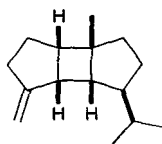
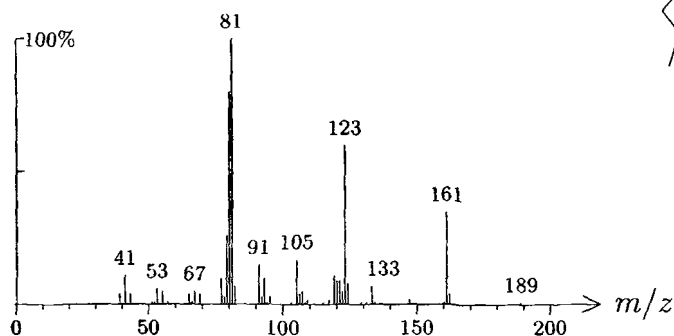
1387  $C_{15}H_{24}$  204 787 065372-78-3  
isocomene,  $\alpha$ -



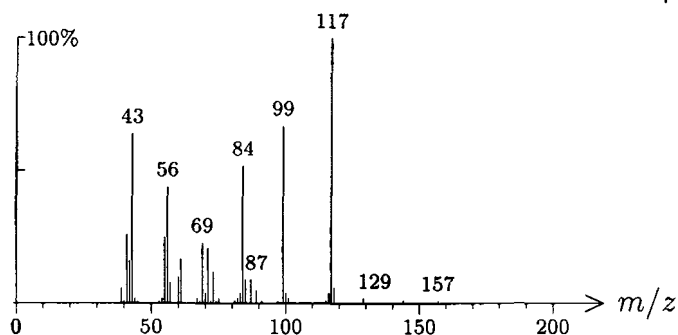
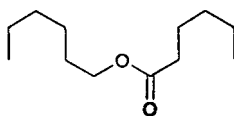
1387  $C_{11}H_{18}O_3$  198 1423  
methyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate



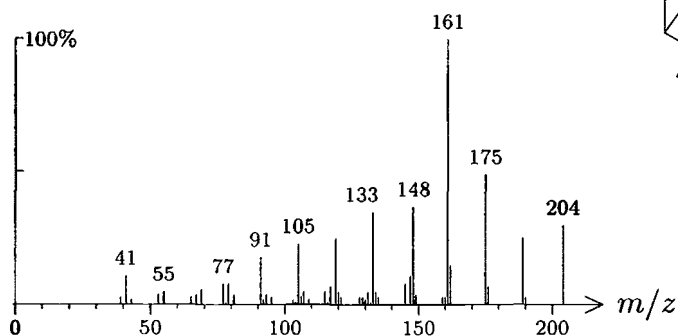
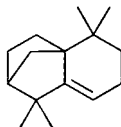
1388  $C_{15}H_{24}$  204 1124  
bourbonene,  $\beta$ -, 1,5-di-*epi*-



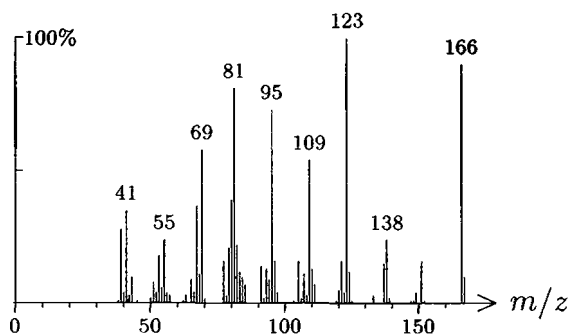
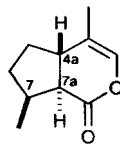
1388 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 200 490 006378-65-0  
hexyl hexanoate, *n*-



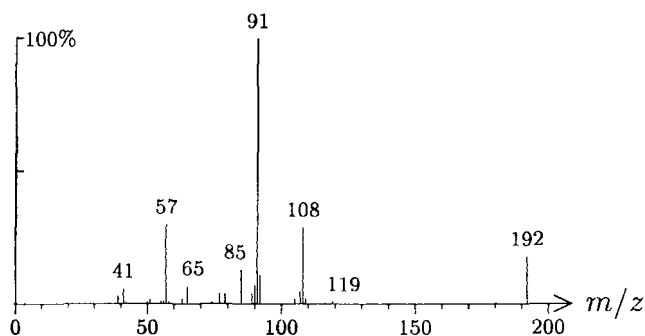
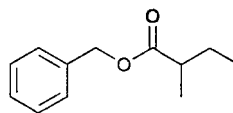
1388 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1158 001135-66-6  
longifolene, *iso*-



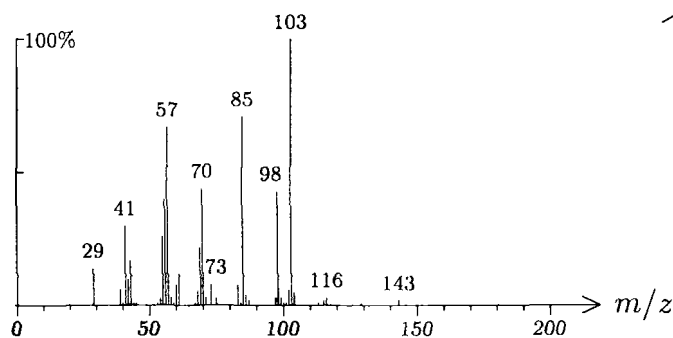
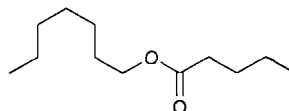
1388 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 166 1009  
nepetalactone, (4*aS*,7*S*,7*aR*)-



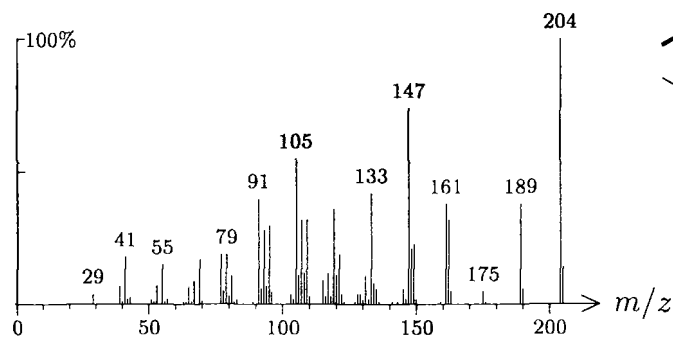
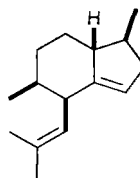
1388 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 173 056423-40-6  
benzyl 2-methylbutanoate



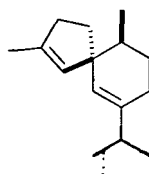
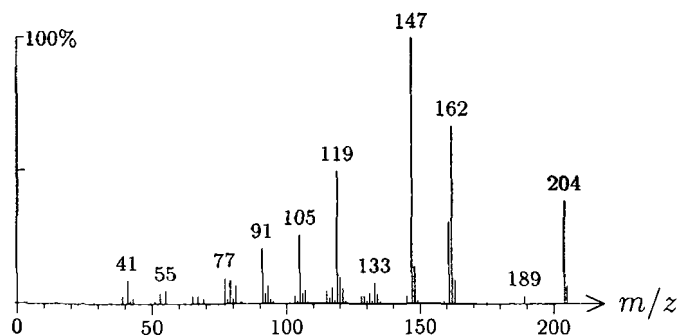
1389 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 200 1268 005451-80-9  
heptyl pentanoate, *n*-



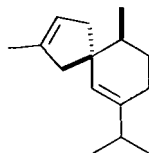
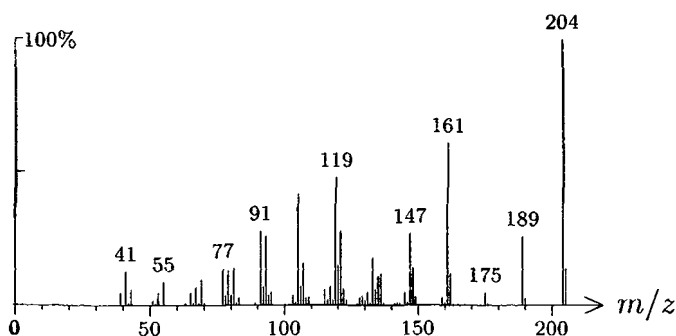
1389 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1415  
pacifigorgia-1(9),10-diene



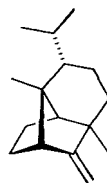
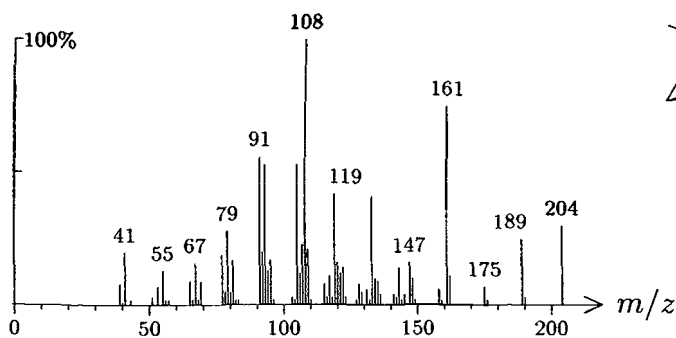
1389 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1383  
 spiroaxa-5,7-diene, (1*R*,2*S*)-



1390 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1384  
 spiroaxa-5,8-diene, (1*S*,2*S*)-

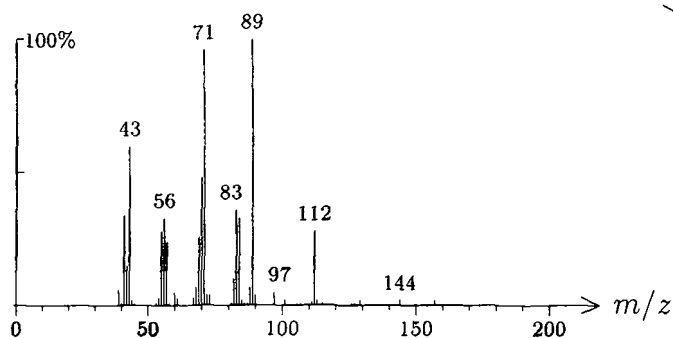
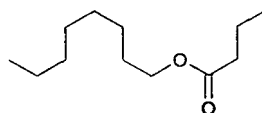


1390 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 531 006813-05-4  
 sativene

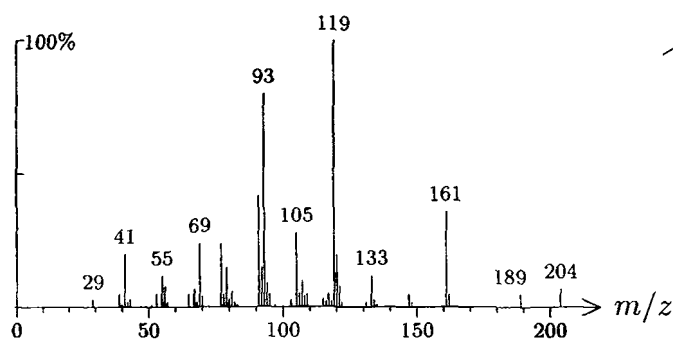
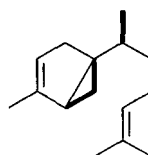




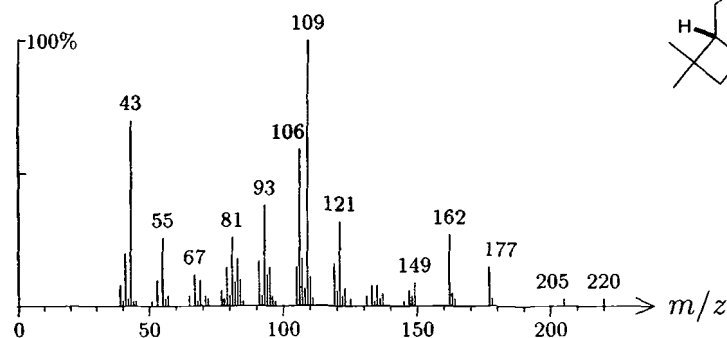
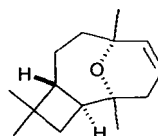
1391 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 200 467 000110-39-4  
 octyl butanoate, *n*-



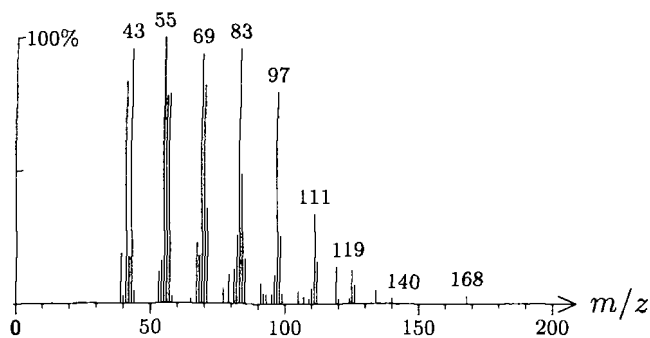
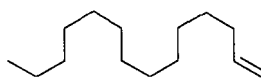
1391 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 547 159407-35-9  
 sesquithujene, 7-*epi*-



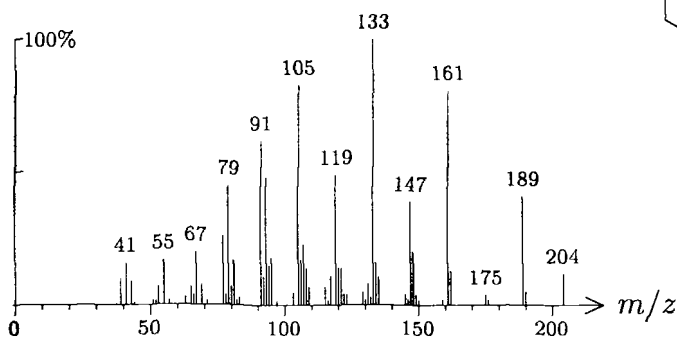
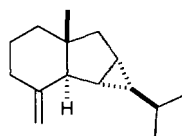
1391 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 313  
 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-,  $\Delta^{5,6}$ -



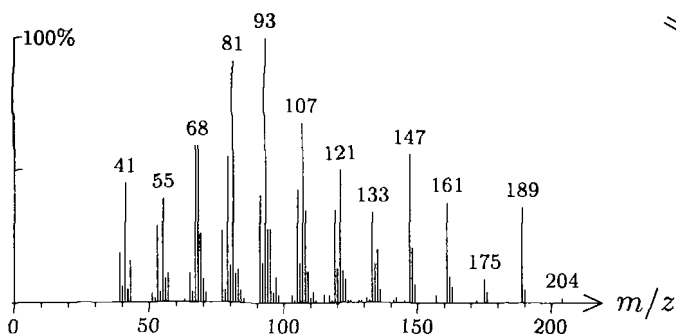
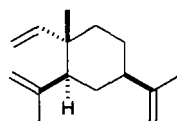
1392 C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> 196 1053 001120-36-1  
tetradec-1-ene



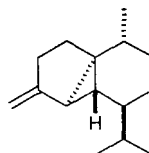
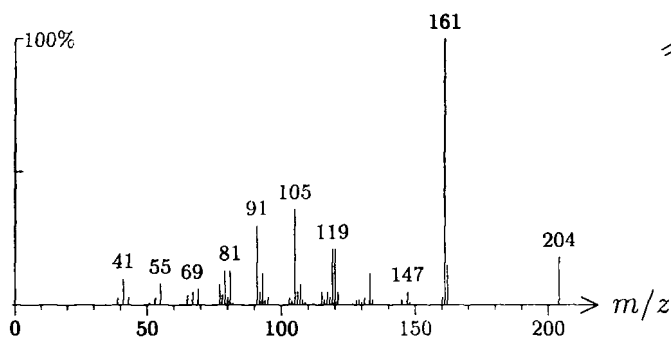
1392 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 730  
bicyclo-4(15)-oppositene



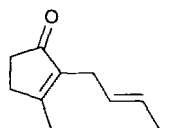
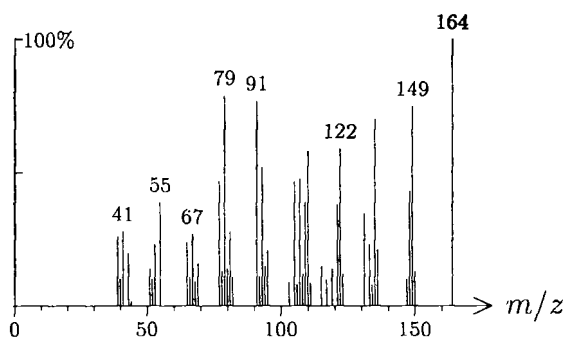
1392 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 425 000515-13-9  
elemene, β-



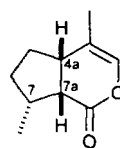
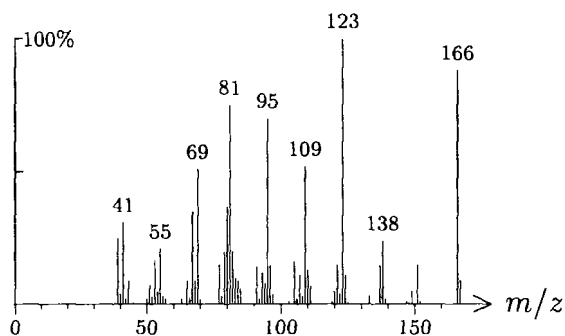
1392 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 497 013744-15-5  
cubebene,  $\beta$ -



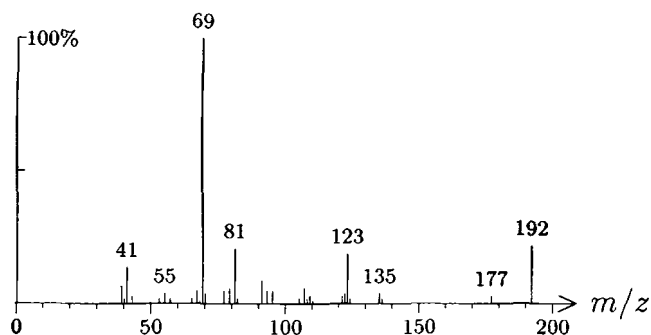
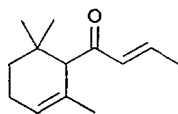
1392 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O 164 984 006261-18-3  
jasmane, (*E*)-



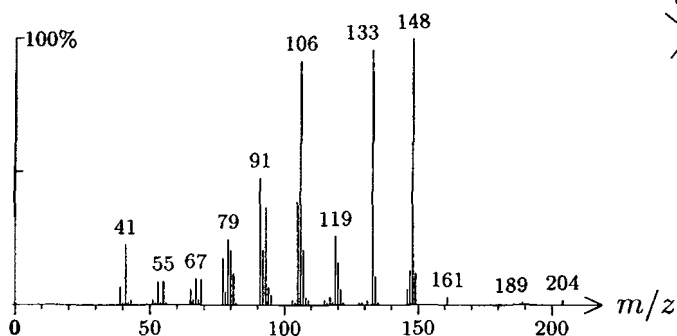
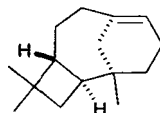
1393 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 166 1010 021651-53-6  
nepetalactone, (4*aS*,7*R*,7*aS*)-



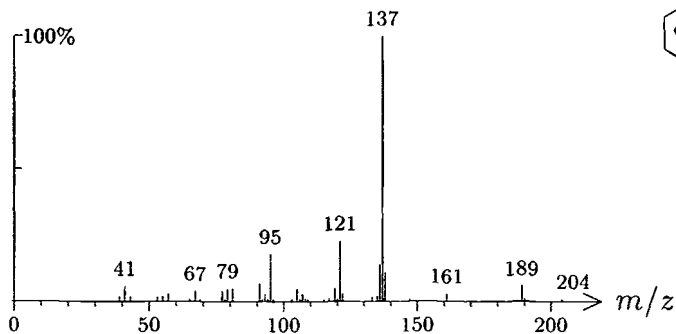
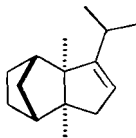
1394 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O 192 556 057549-92-5  
 damascone, (*E*)- $\alpha$ -



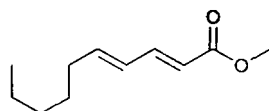
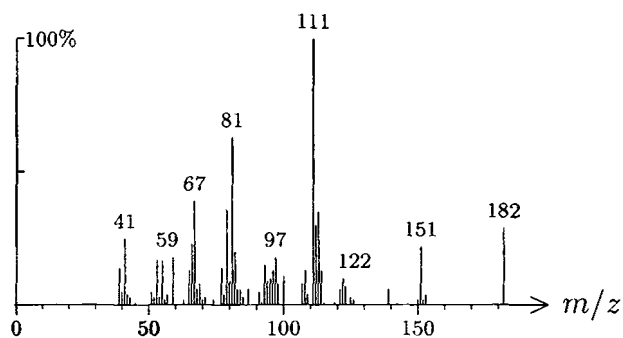
1395 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 845 099805-47-7  
 isocaryolane, 1,8-di-*epi*- $\Delta^{8,9}$ -



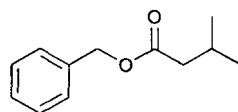
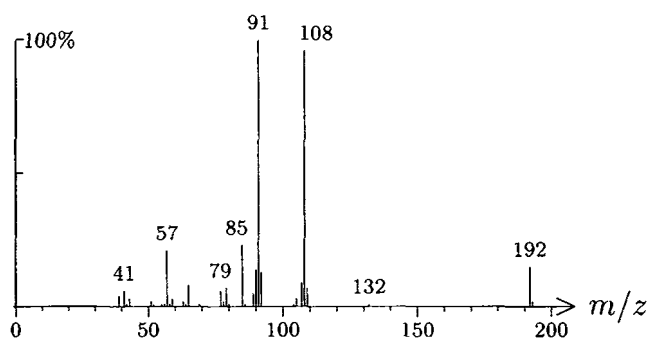
1396 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1388  
 petasitene



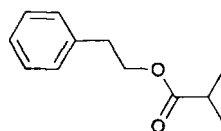
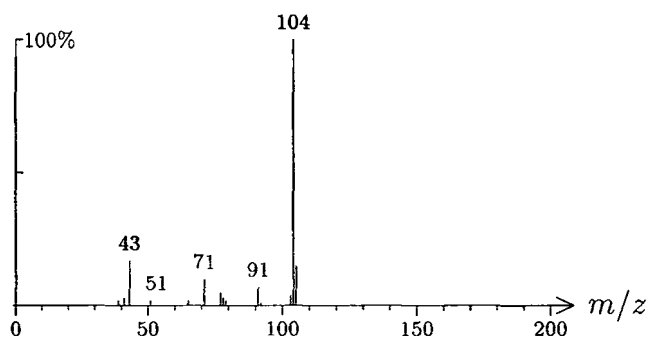
1396 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182 1013  
methyl deca-2,4-dienoate



1396 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 174 000103-38-8  
benzyl 3-methylbutanoate

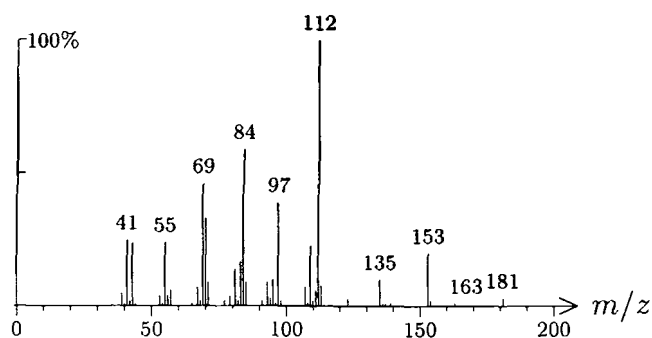
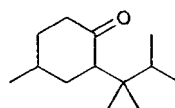


1396 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 437 000103-48-0  
phenylethyl isobutanoate, 2-

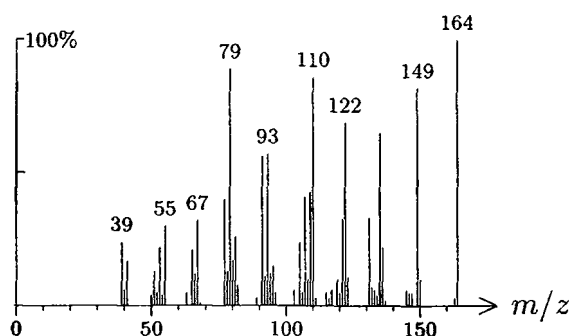
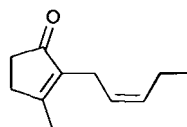
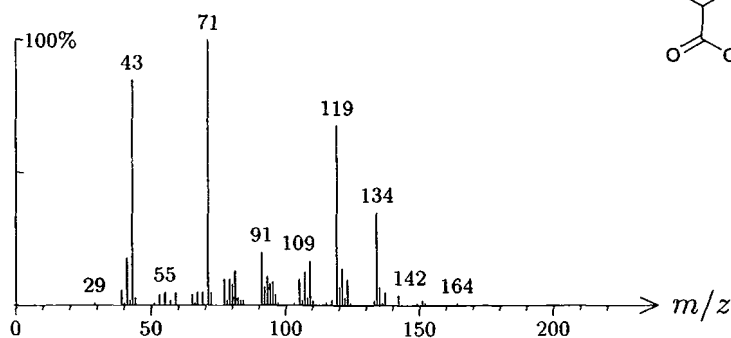
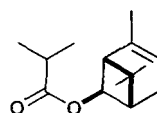


1399 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O 196 606

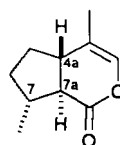
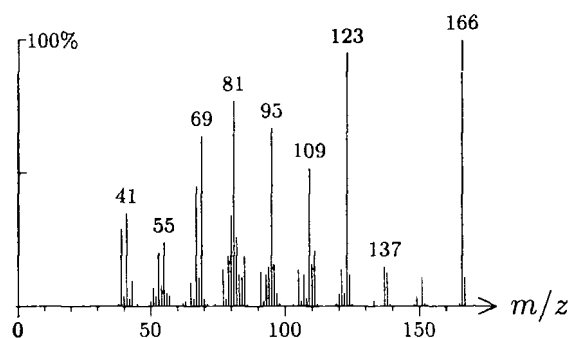
vetinon

1399 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O 164 983 000488-10-8

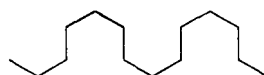
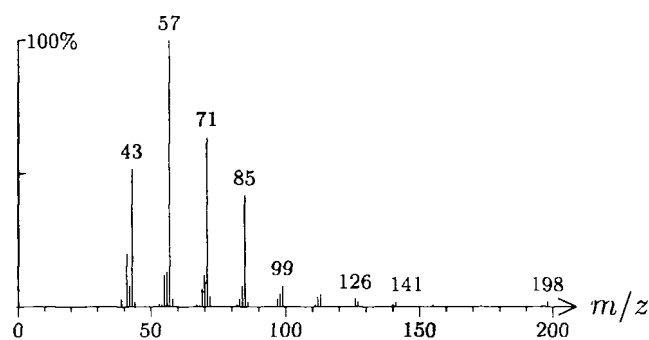
jasmone, (Z)-

1399 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 1458chrysanthenyl isobutanoate, *cis*-

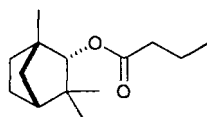
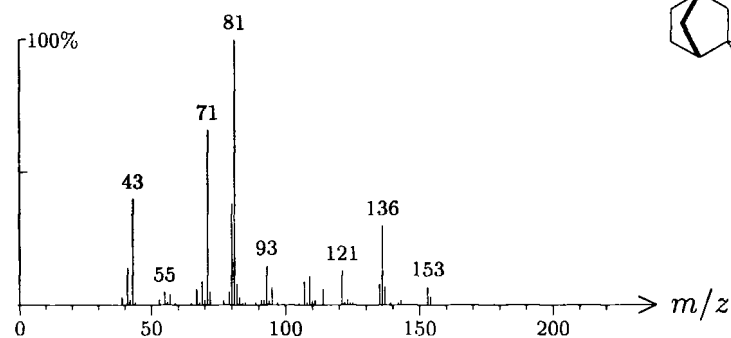
1399  $C_{10}H_{14}O_2$  166 1011  
nepetalactone, (4*aS*,7*R*,7*aR*)-



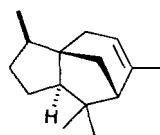
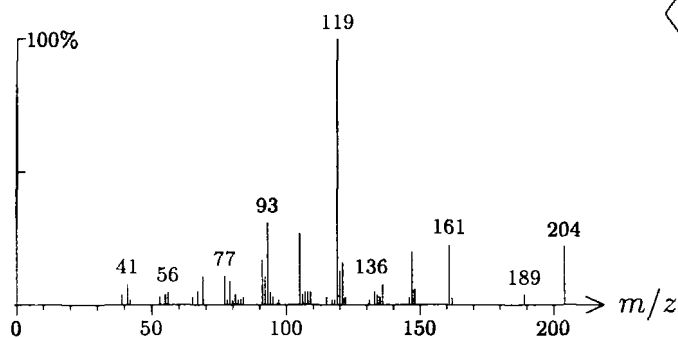
1400  $C_{14}H_{30}$  198 742 000629-59-4  
tetradecane, *n*-



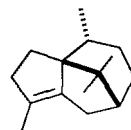
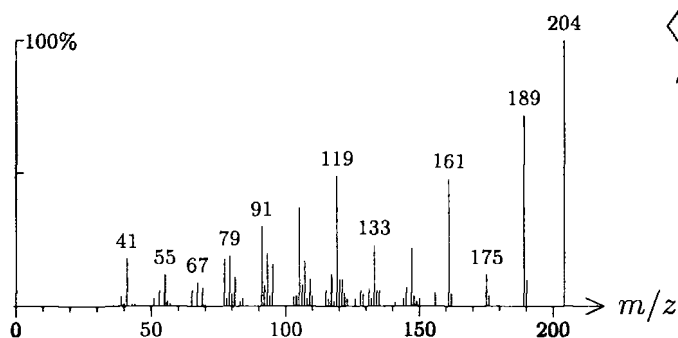
1401  $C_{14}H_{24}O_2$  224 153  
fenchyl butanoate,  $\alpha$ -



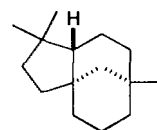
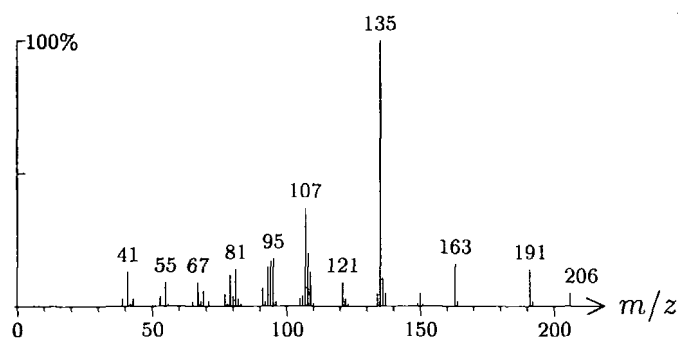
1401 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 896  
cedrene, 7-*epi*- $\alpha$ -



1401 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 958 002387-78-2  
cyperene

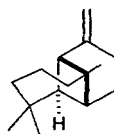
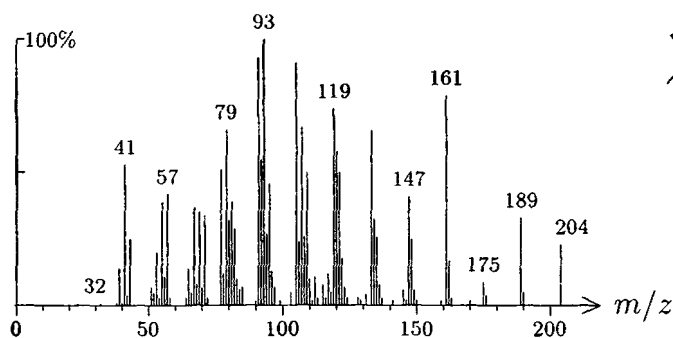


1401 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> 206 1315 000469-91-0  
clovane

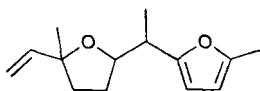
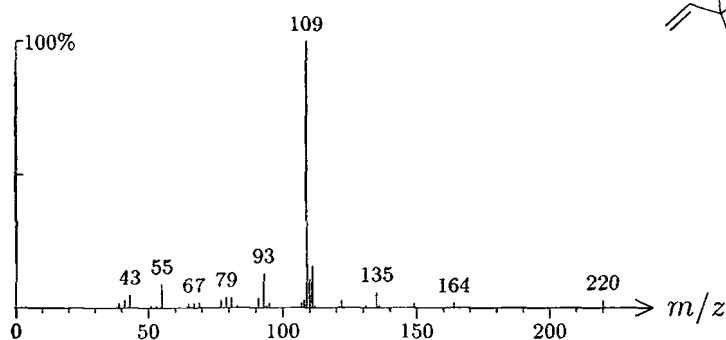




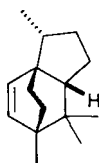
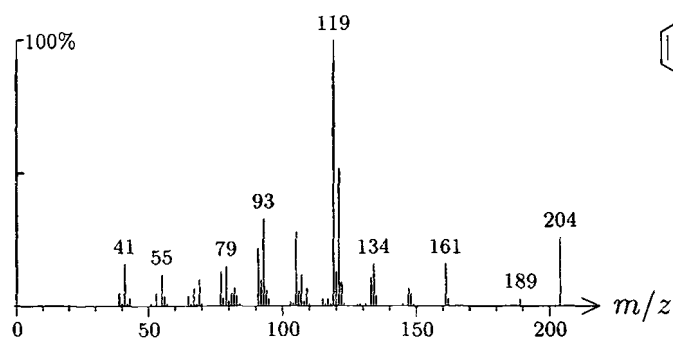
1401  $C_{15}H_{24}$  204 256 041432-70-6  
longipinene,  $\beta$ -



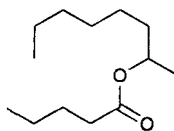
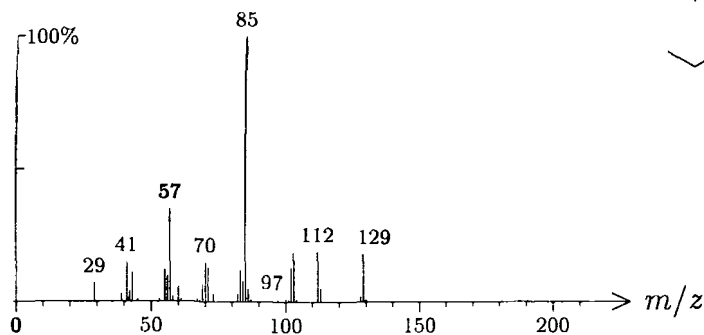
1401  $C_{14}H_{20}O_2$  220 371  
davanafuran, isomer



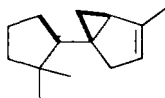
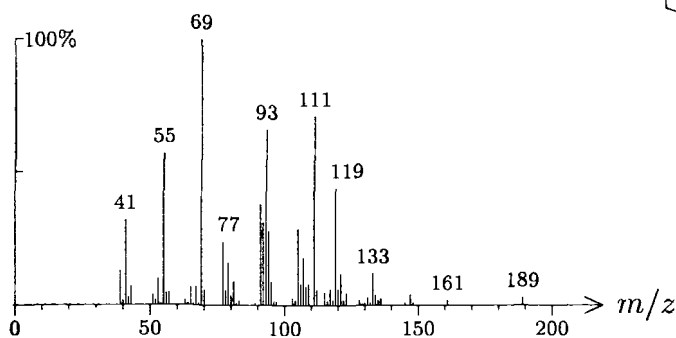
1403  $C_{15}H_{24}$  204 515 050894-66-1  
helifolene



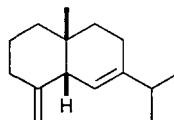
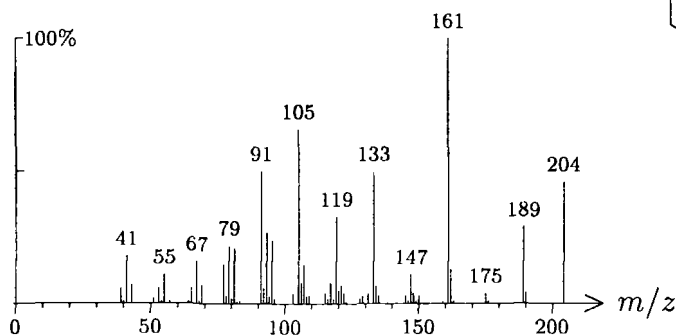
1404 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 214 1267 006938-48-3  
octyl pentanoate, 2-



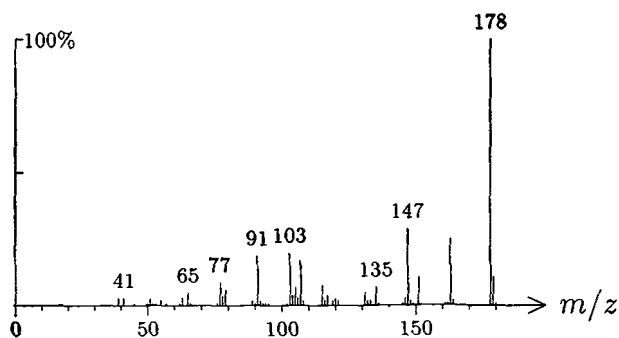
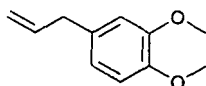
1404 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1159  
microbiotene,  $\alpha$ -



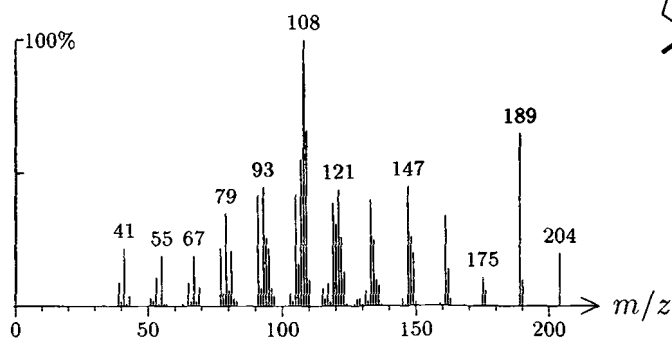
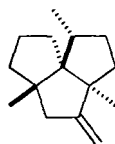
1405 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 266  
selina-4(15),6-diene, *cis*-



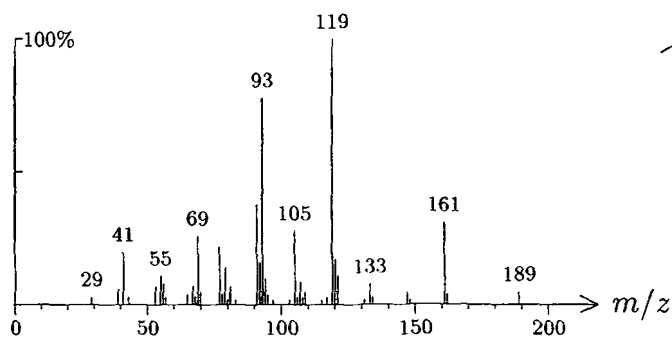
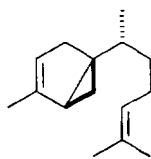
1406 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 178 78 000093-15-2  
methyl eugenol



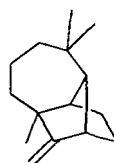
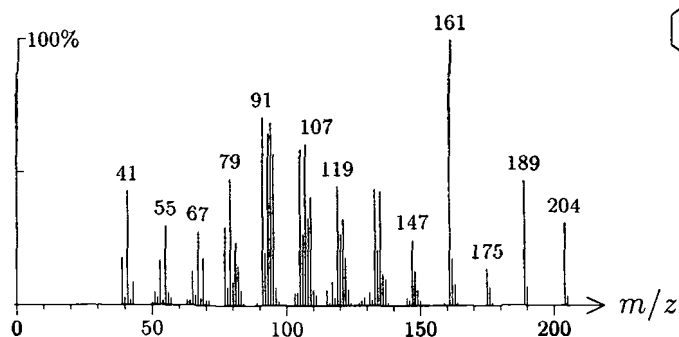
1407 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1113 074311-15-2  
isocomene, β-



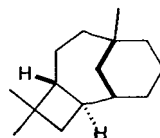
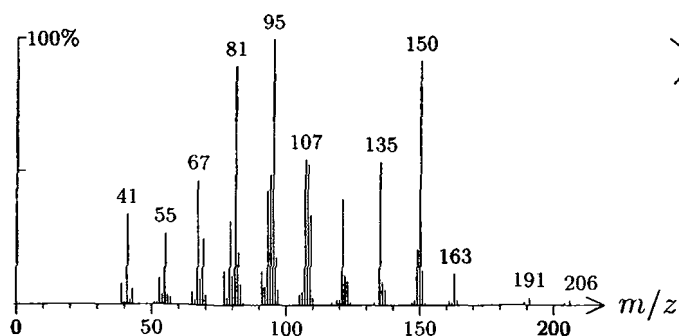
1407 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 581 058319-06-5  
sesquithujene



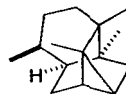
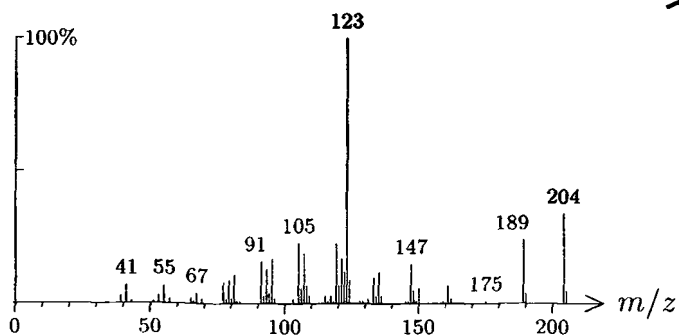
1408 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 10 000475-20-7  
longifolene



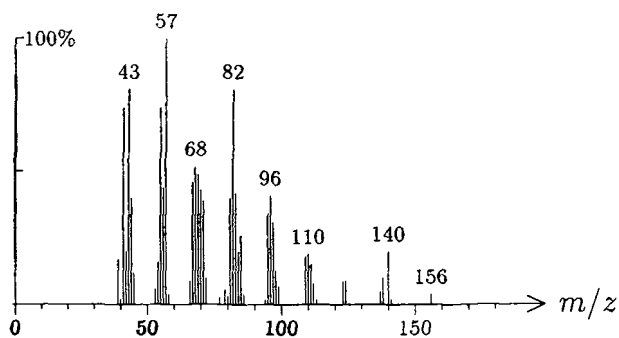
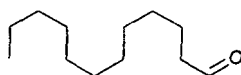
1408 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> 206 1307  
caryolane



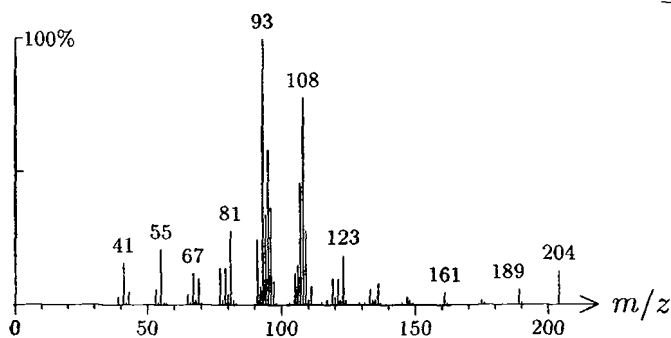
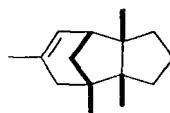
1409 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 865  
cycloseychellene



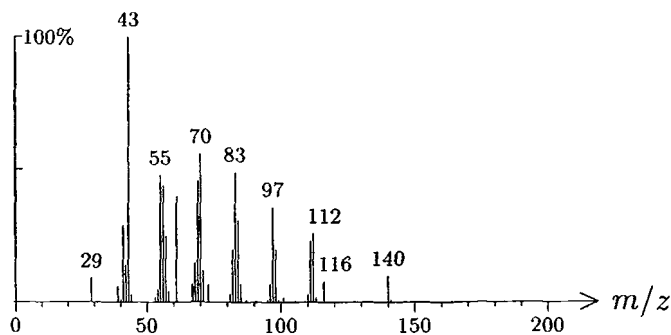
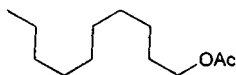
1409  $C_{12}H_{24}O$  184 1063 000112-54-9  
dodecanal



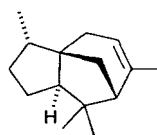
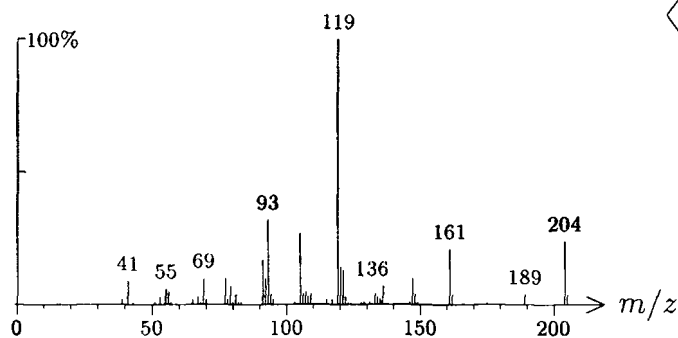
1410  $C_{15}H_{24}$  204 1160  
barbatene,  $\alpha$ -



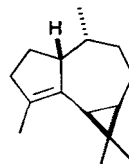
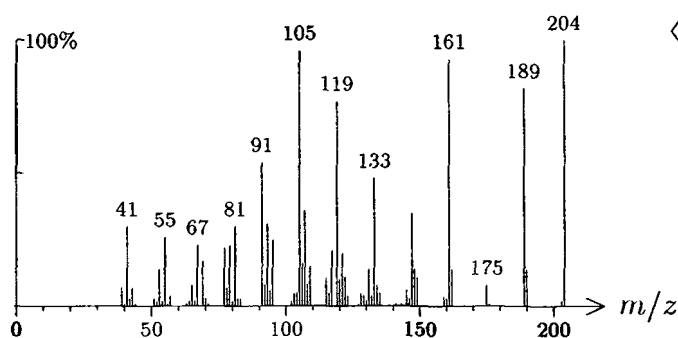
1411  $C_{12}H_{24}O_2$  200 1225 000112-17-4  
decyl acetate, *n*-



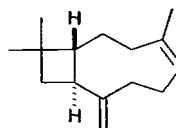
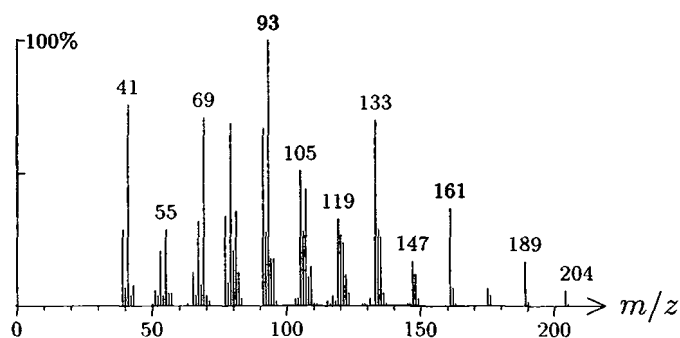
1412 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 830 000469-61-4  
cedrene, α-



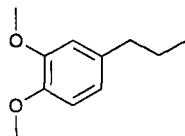
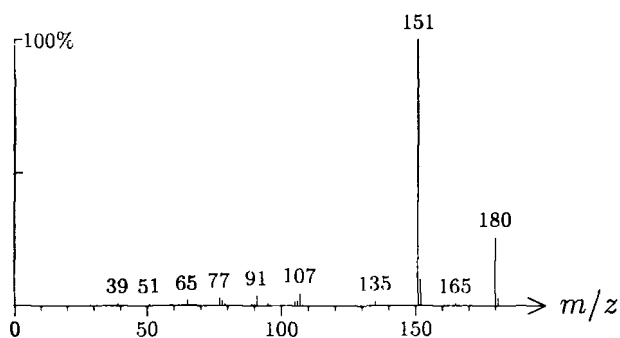
1412 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 275 000489-40-7  
gurjunene, α-



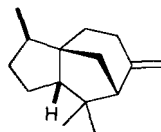
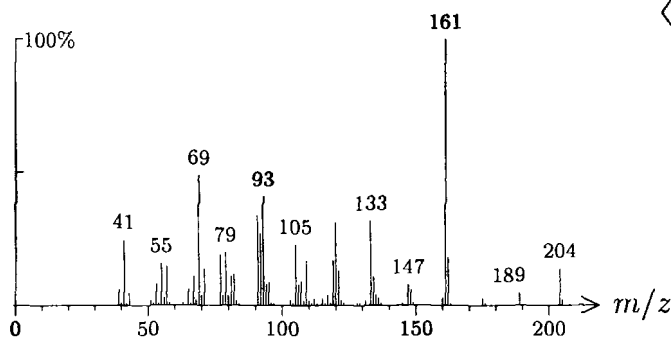
1412 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 20 000118-65-0  
isocaryophyllene



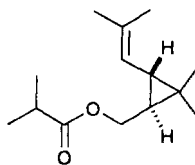
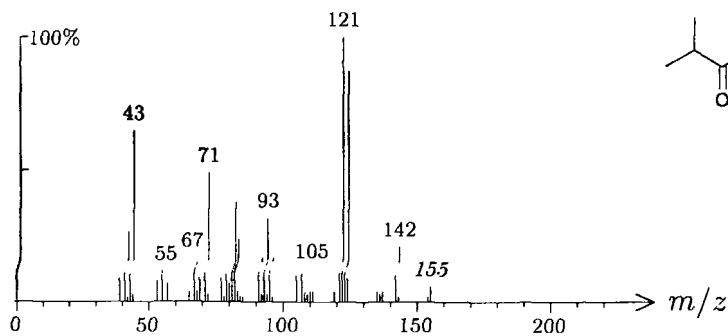
1413  $C_{11}H_{16}O_2$  180 1392 005888-02-8  
methyleugenol, dihydro-



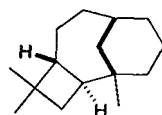
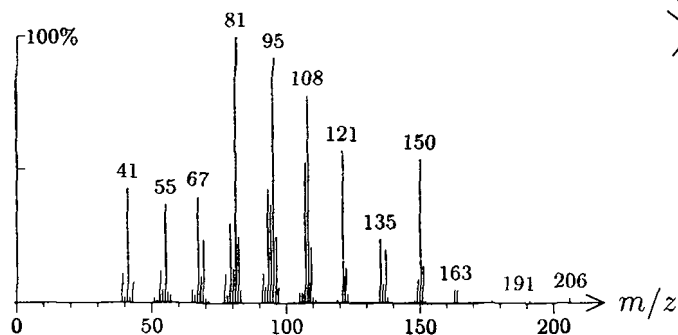
1414  $C_{15}H_{24}$  204 485 079120-98-2  
funebrene,  $\beta$ -



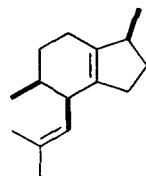
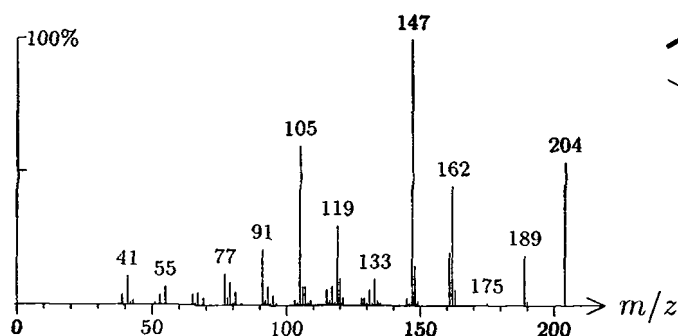
1414  $C_{14}H_{24}O_2$  224 982  
chrysanthemyl alcohol isobutanoate, *trans*-



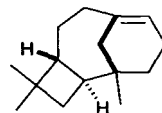
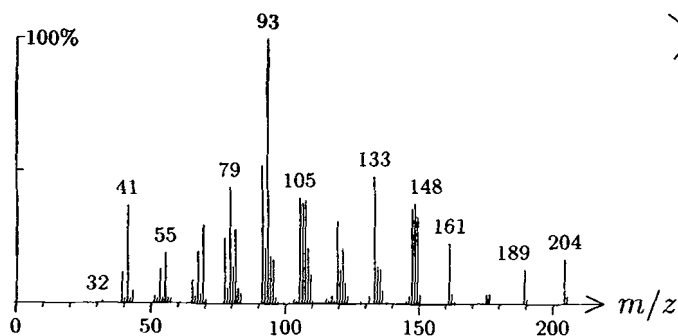
1415 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> 206 1310  
isocaryolane



1415 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1166  
pacifigorgia-1(6),10-diene

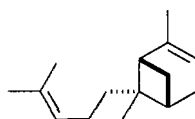
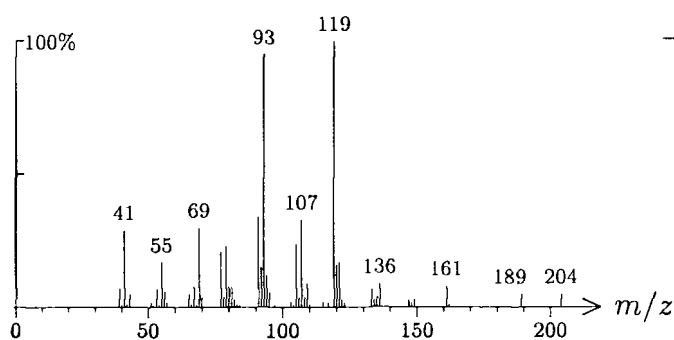


1415 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1413 136376-06-2  
isocaryolane,  $\Delta^{8,9}$ -

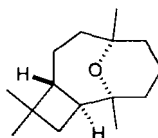
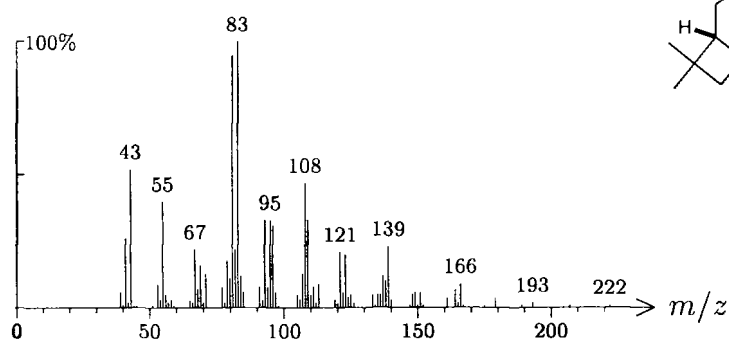




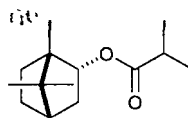
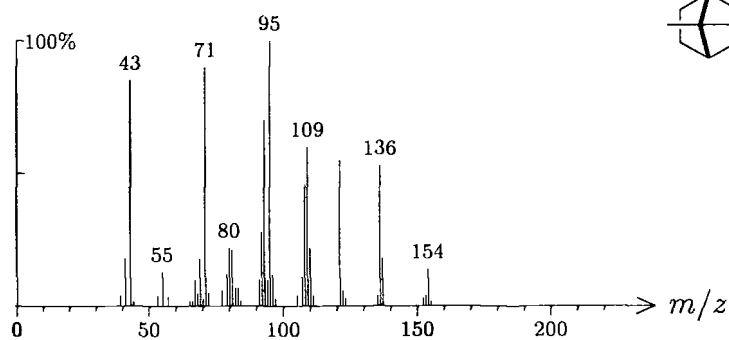
1416  $C_{15}H_{24}$  204 532 064727-43-1  
 bergamotene, *cis*- $\alpha$ -

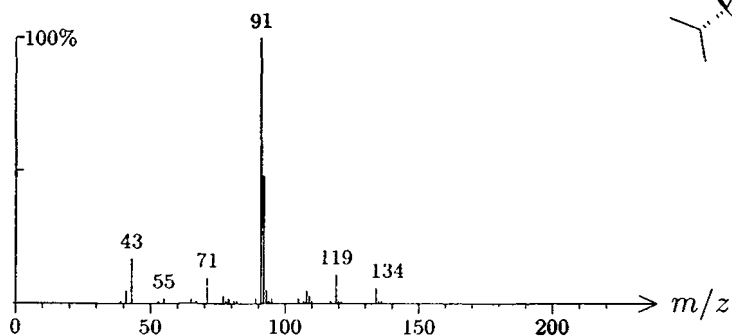
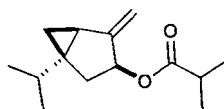


1416  $C_{15}H_{26}O$  222 314 060269-11-6  
 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-

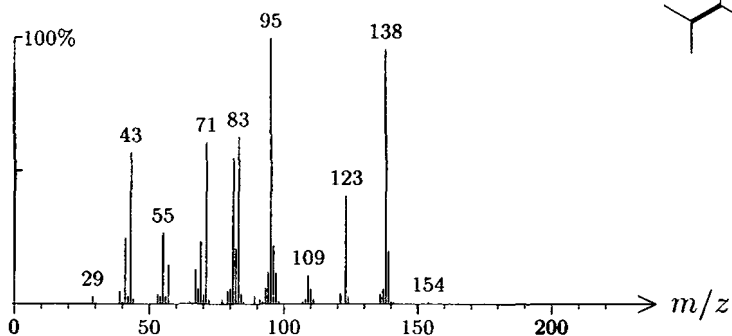
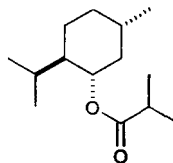
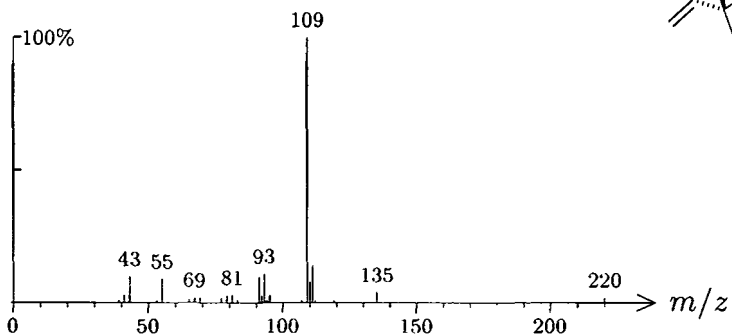
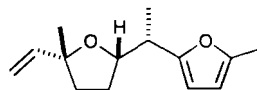


1416  $C_{14}H_{24}O_2$  224 235  
 bornyl isobutanoate

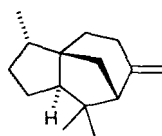
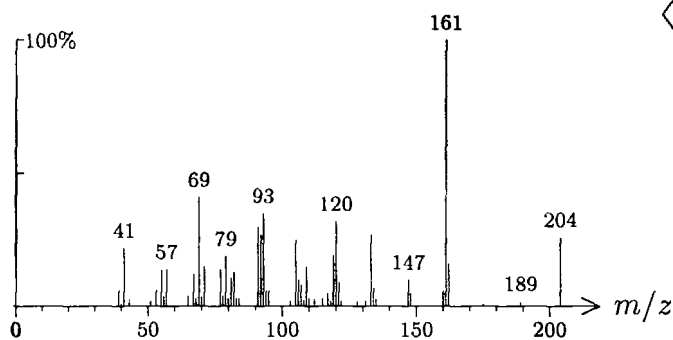


1417  $C_{14}H_{22}O_2$  222 363sabinyl isobutanoate, *trans*-1417  $C_{14}H_{26}O_2$  226 1316

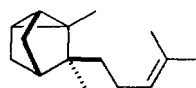
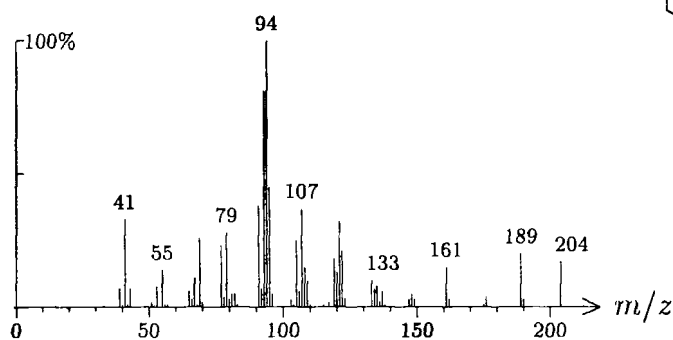
menthyl isobutanoate

1418  $C_{14}H_{20}O_2$  220 370davanafuran, *cis*-, *threo*-

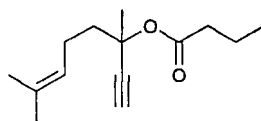
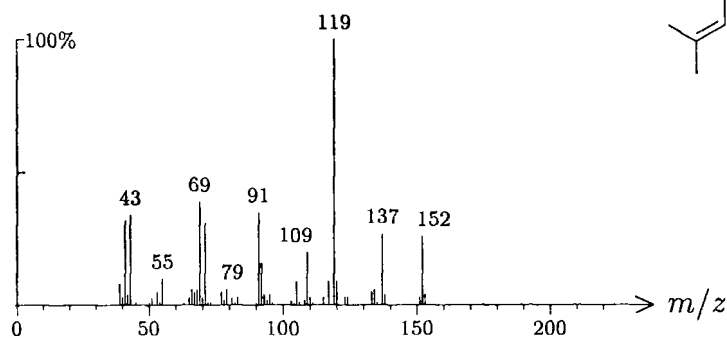
1421 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 505 000546-28-1  
cedrene,  $\beta$ -



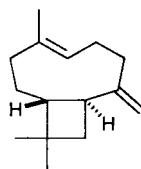
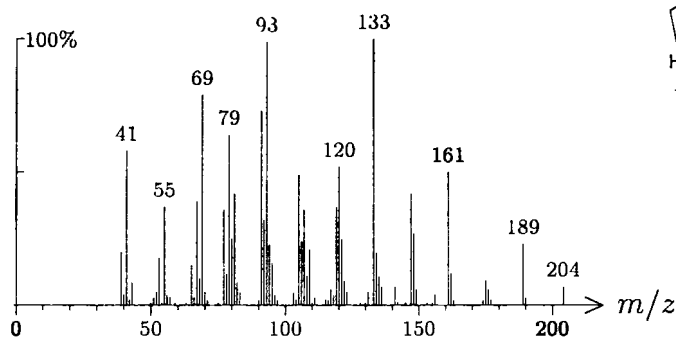
1421 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1589 000512-61-8  
santalene,  $\alpha$ -



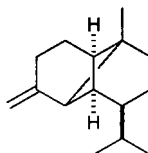
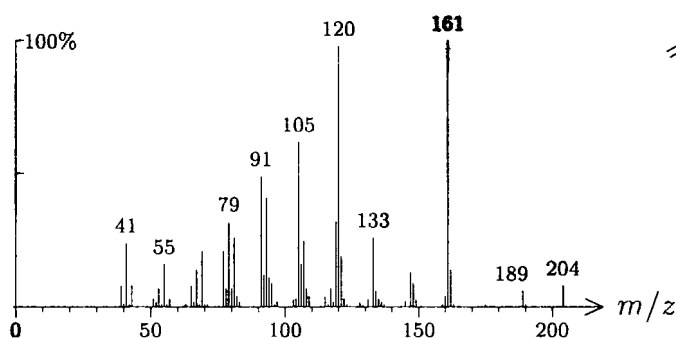
1421 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 154  
linalyl butanoate, dehydro-



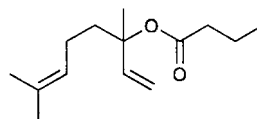
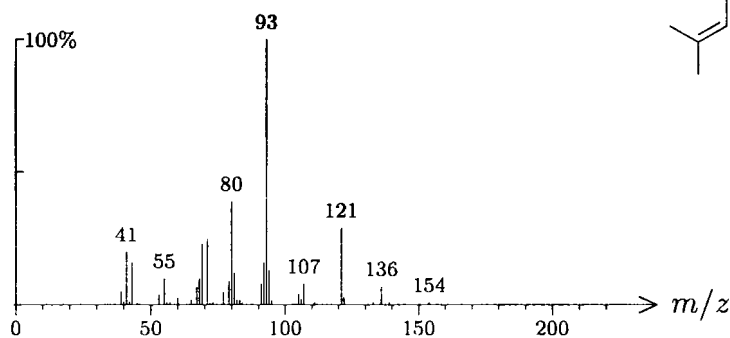
1422 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1 000087-44-5  
caryophyllene



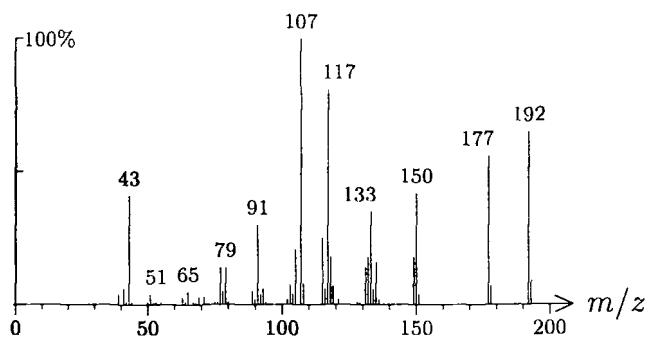
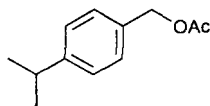
1422 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1074  
ylangene,  $\beta$ -



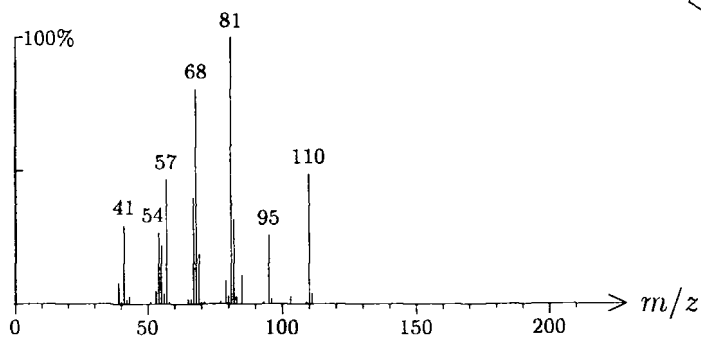
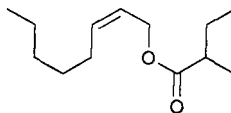
1423 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 155 000078-36-4  
linalyl butanoate



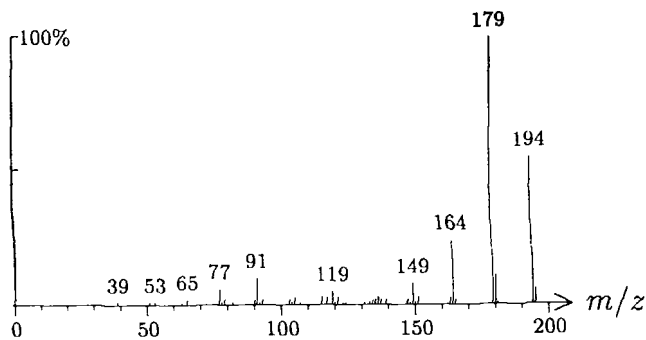
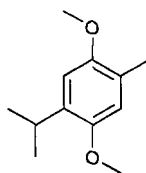
1423 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 1448 059230-57-8  
cumin alcohol acetate



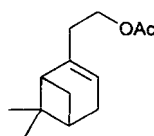
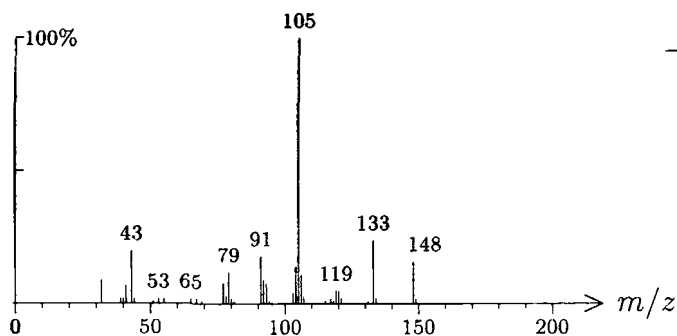
1424 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 212 469  
oct-2-en-1-ol 2-methylbutanoate, (Z)-



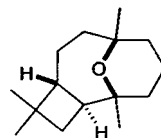
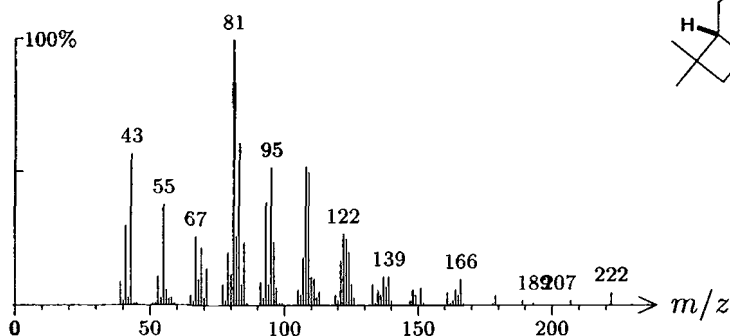
1424 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 194 1054 014753-08-3  
thymohydroquinone dimethyl ether



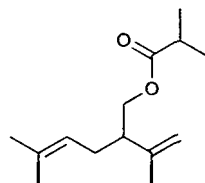
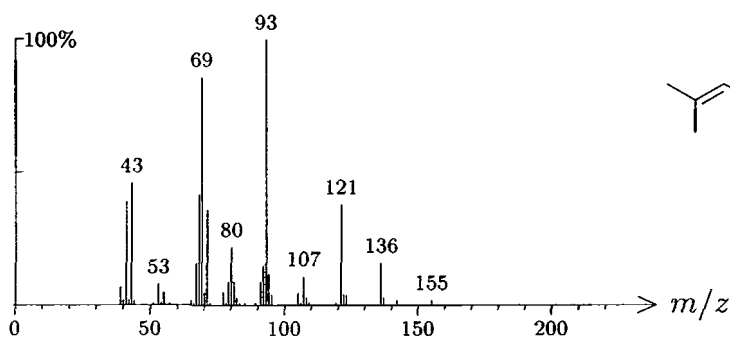
1425 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 208 1030 000128-51-8  
 nopyl acetate



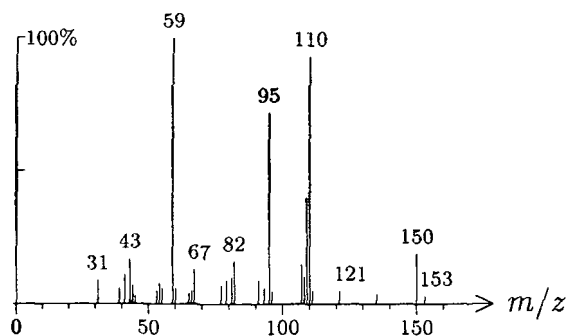
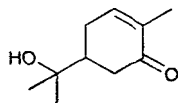
1425 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 315 060269-14-9  
 caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-



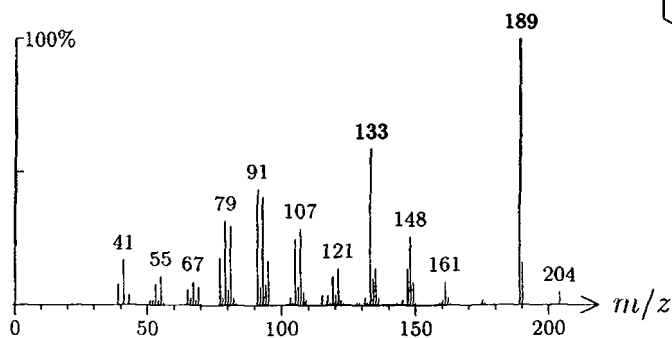
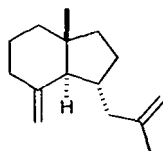
1425 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 438  
 lavandulyl isobutanoate



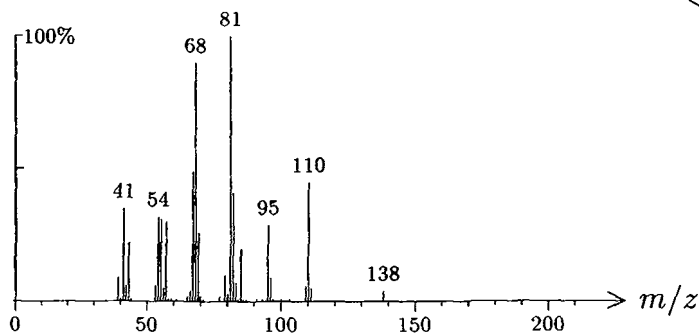
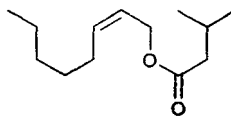
1426  $C_{10}H_{16}O_2$  168 272  
carvone hydrate



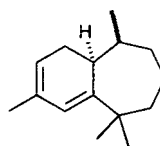
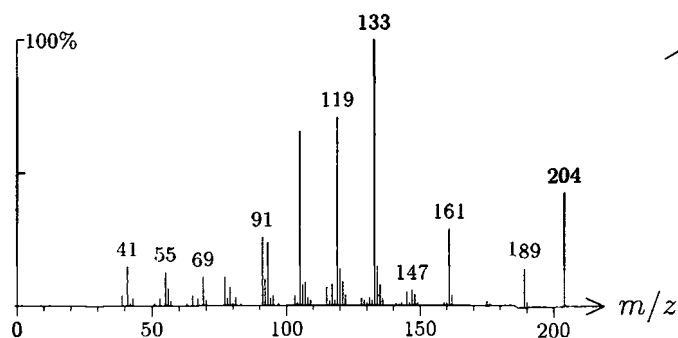
1426  $C_{15}H_{24}$  204 1077  
opposita-4(15),11-diene



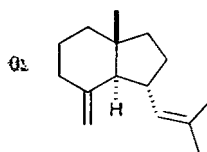
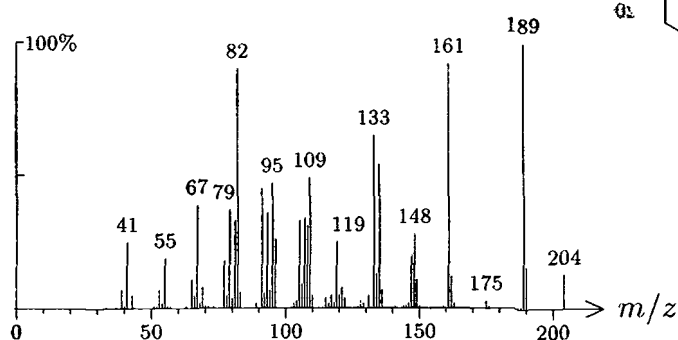
1427  $C_{13}H_{24}O_2$  212 470  
oct-2-en-1-ol 3-methylbutanoate, (Z)-



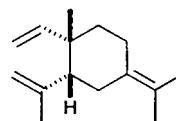
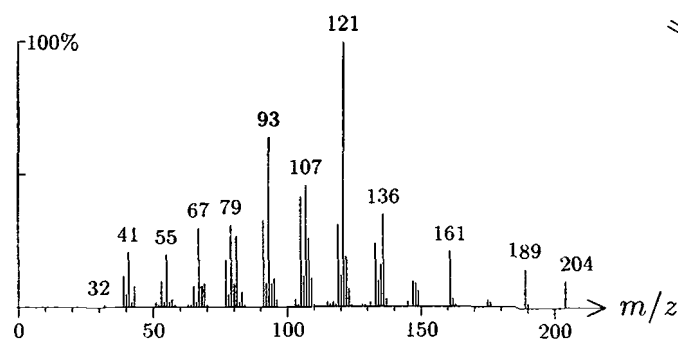
1427  $C_{15}H_{24}$  204 1170  
himachala-2,4-diene



1427  $C_{15}H_{24}$  204 1076  
opposita-4(15),7-diene

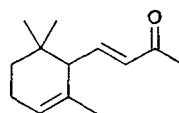
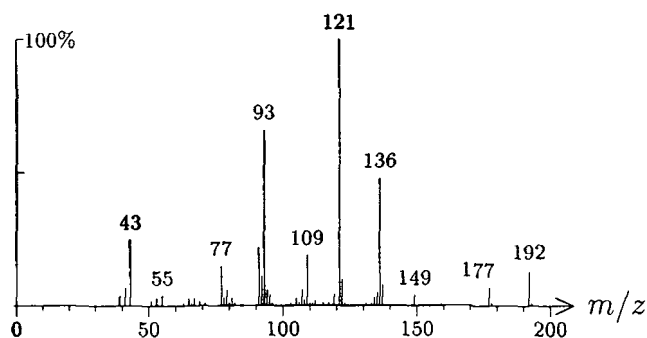


1428  $C_{15}H_{24}$  204 1570  
elemene,  $\gamma$ - (*cis*-isomer)

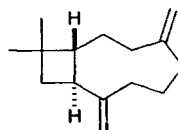
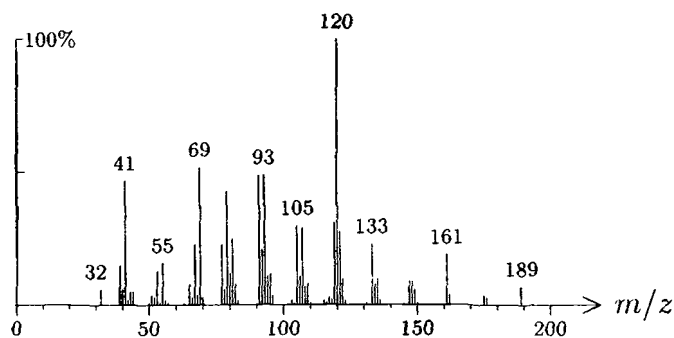




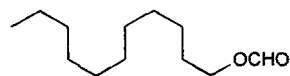
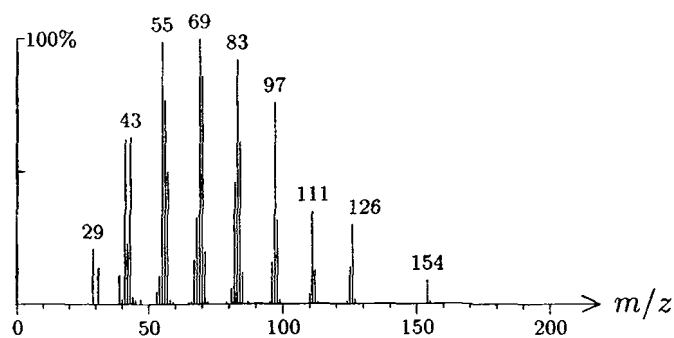
1429 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O 192 79 000127-41-3  
 ionone,  $\alpha$ -(*E*)-



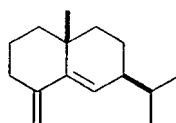
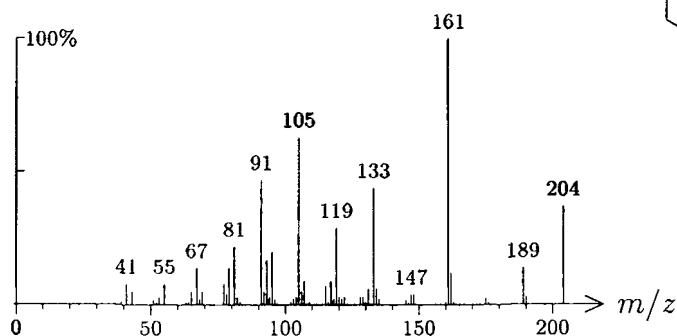
1430 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1414 136296-38-3  
 caryophylla-4(12),8(13)-diene



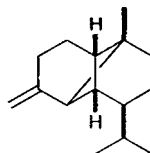
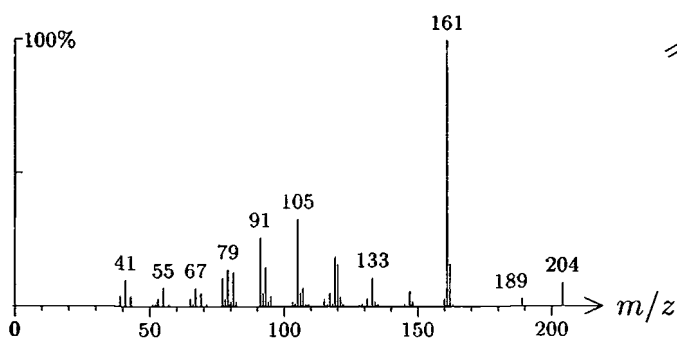
1432 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 200 1251  
 undecyl formate, *n*-



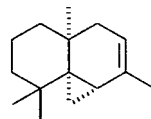
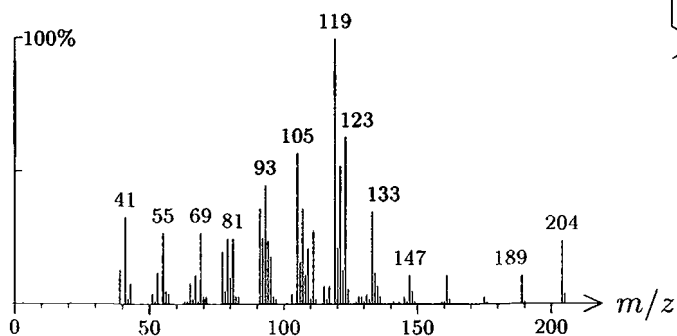
1432  $C_{15}H_{24}$  204 731  
selina-4(15),5-diene



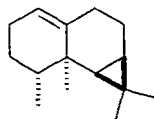
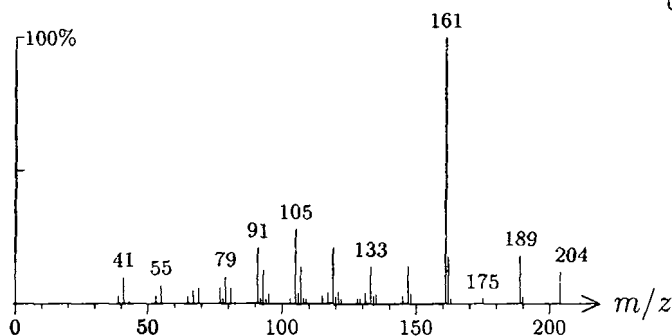
1432  $C_{15}H_{24}$  204 426 018252-44-3  
copaene,  $\beta$ -



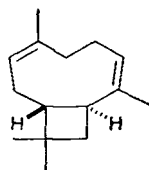
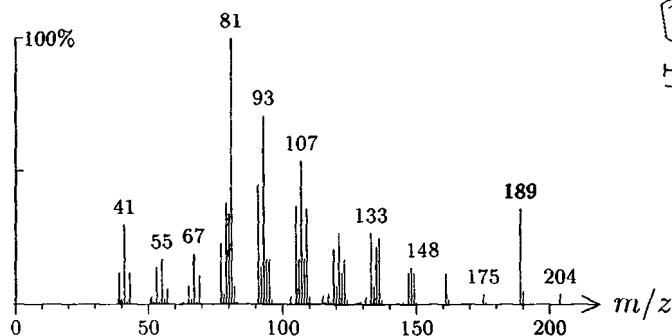
1433  $C_{15}H_{24}$  204 27 000470-40-6  
thujopsene, *cis*-



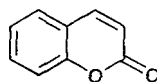
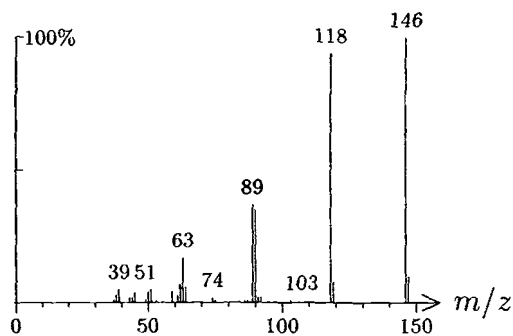
1433  $C_{15}H_{24}$  204 1606 017334-55-3  
gurjunene,  $\beta$ -

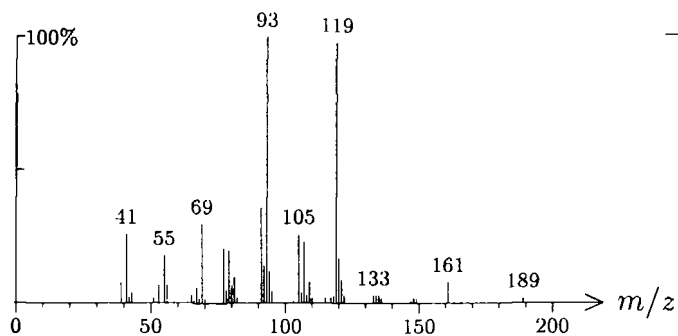
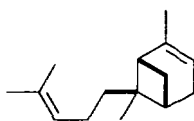
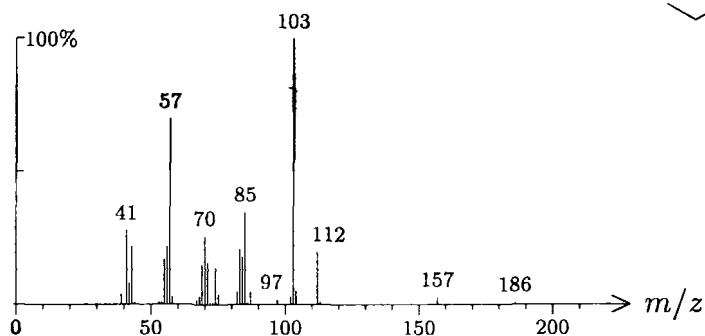
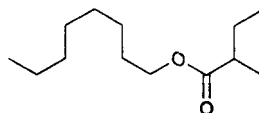


1434  $C_{15}H_{24}$  204 1412  
caryophylla-3,7-diene (3Z,7Z)-

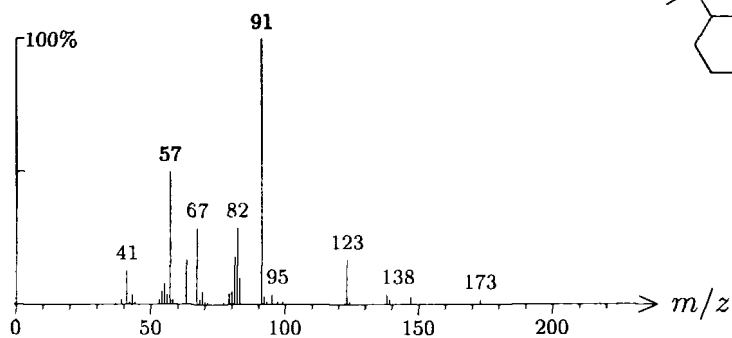
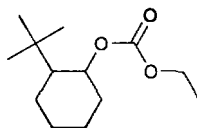


1435  $C_9H_6O_2$  146 1477 000091-64-5  
coumarin

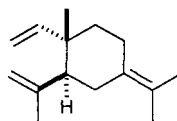
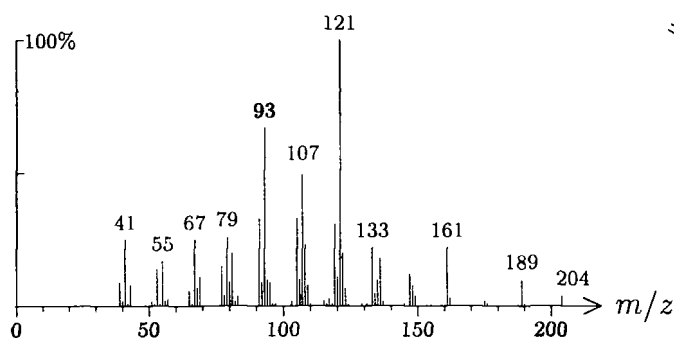


1436 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 506 013474-59-4bergamotene, *trans*-,  $\alpha$ -1436 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 214 471octyl 2-methylbutanoate, *n*-1436 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 228 615 067801-64-3

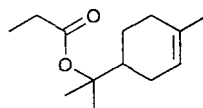
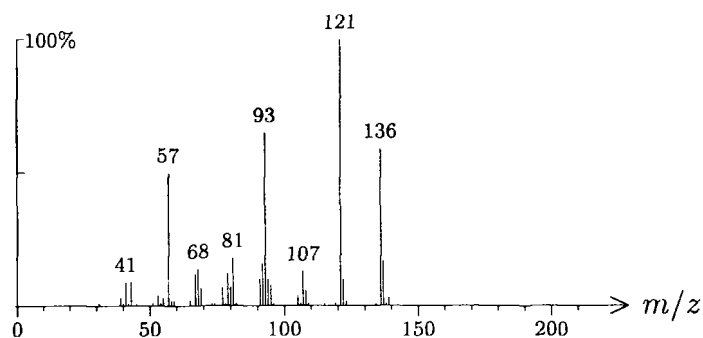
floramat



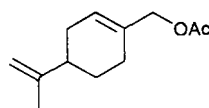
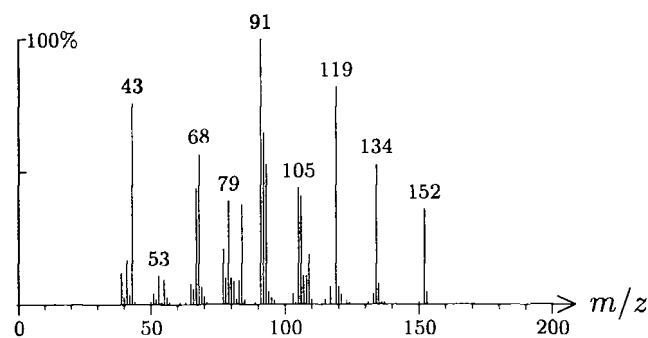
1436  $C_{15}H_{24}$  204 271 029873-99-2  
elemene,  $\gamma$ -



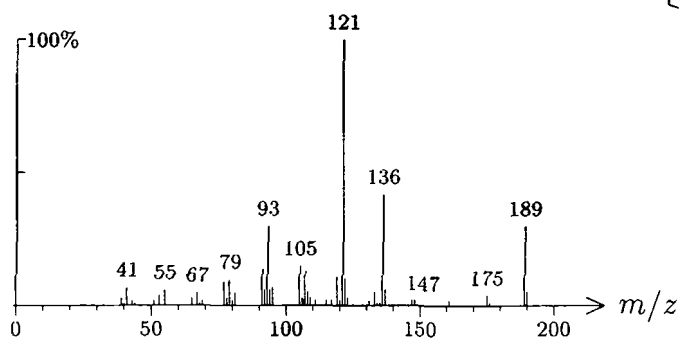
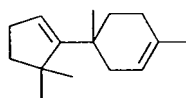
1437  $C_{13}H_{22}O_2$  210 115  
terpineol propionate,  $\alpha$ -



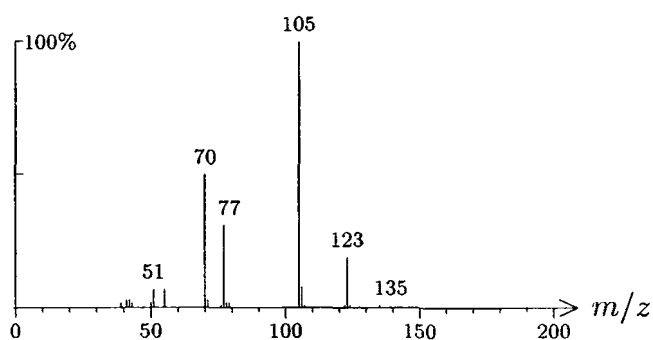
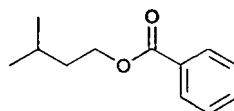
1437  $C_{12}H_{18}O_2$  194 103  
perilla alcohol acetate



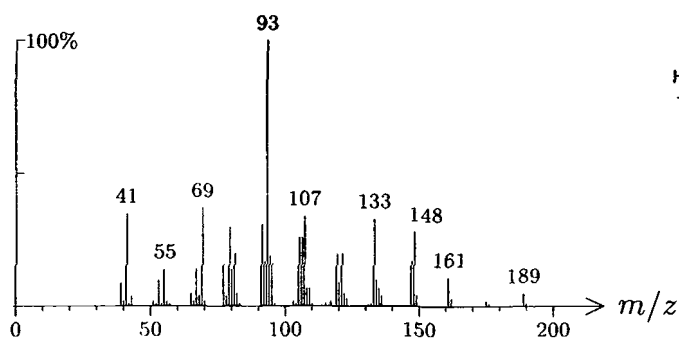
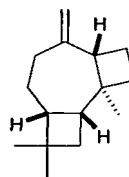
1438 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1161  
bazzanene, *iso*-



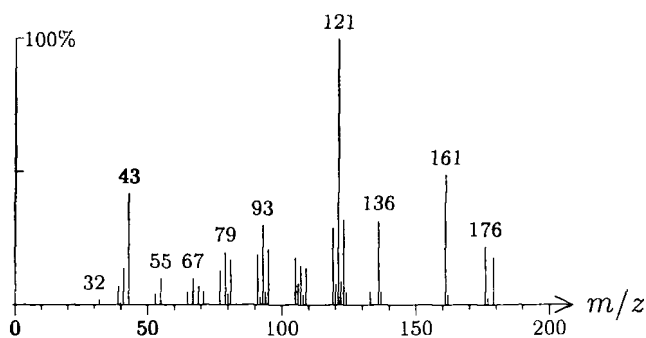
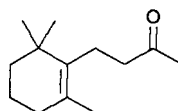
1438 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 439 000094-46-2  
isoamyl benzoate



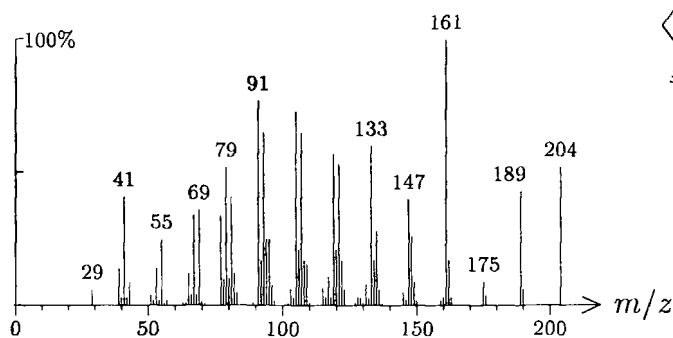
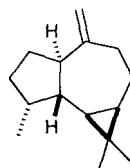
1439 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 339  
korajene,  $\beta$ -



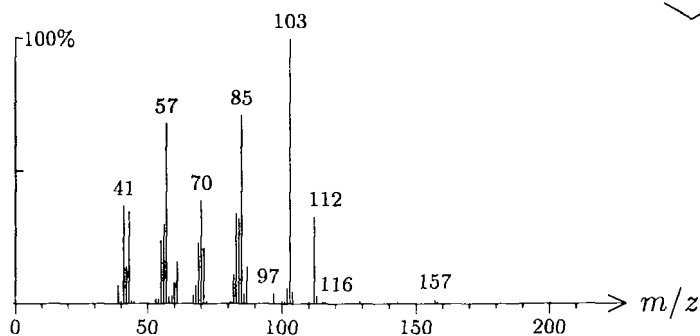
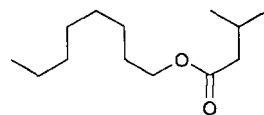
1439  $C_{13}H_{22}O$  194 559 017283-81-7  
 ionone, dihydro- $\beta$ -



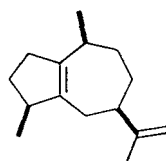
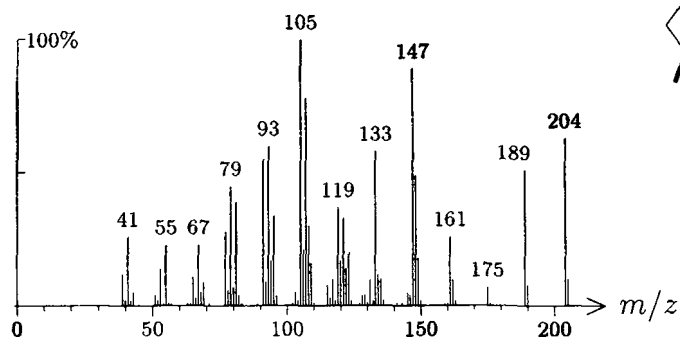
1440  $C_{15}H_{24}$  204 587 000489-39-4  
 aromadendrene



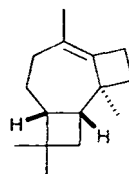
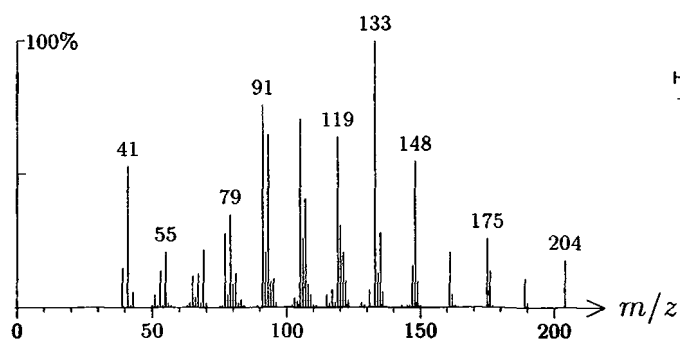
1440  $C_{13}H_{26}O_2$  214 472  
 octyl 3-methylbutanoate, n-



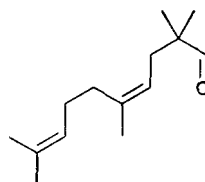
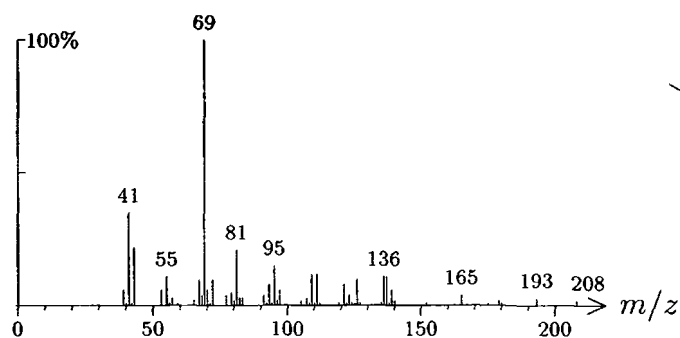
1441 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 647 003691-12-1  
guaiene, α-



1442 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 340  
korajene, γ-

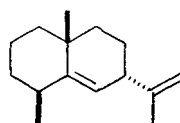
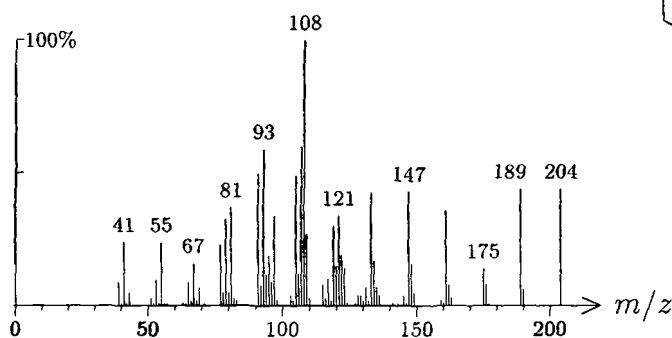


1442 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O 208 835  
egenal, (Z)-

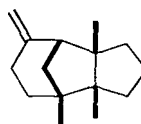
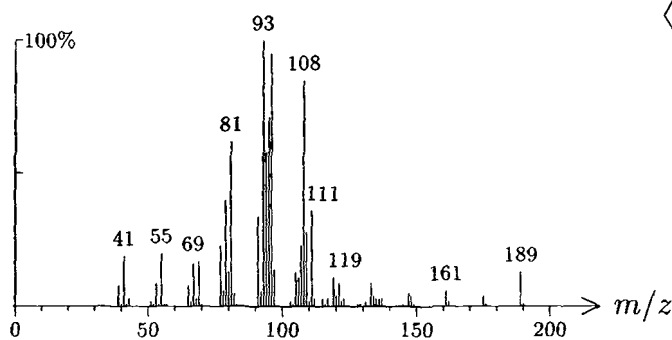




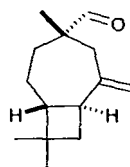
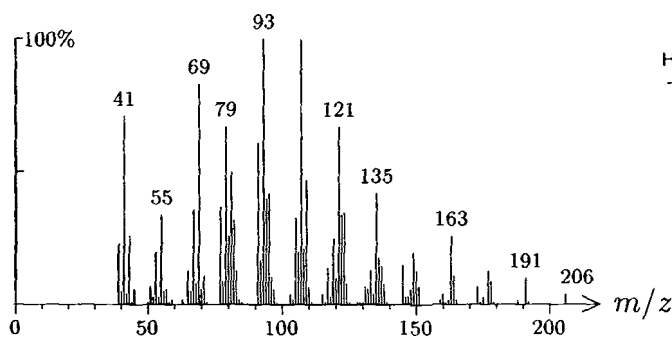
1442  $C_{15}H_{24}$  204 759  
selina-5,11-diene



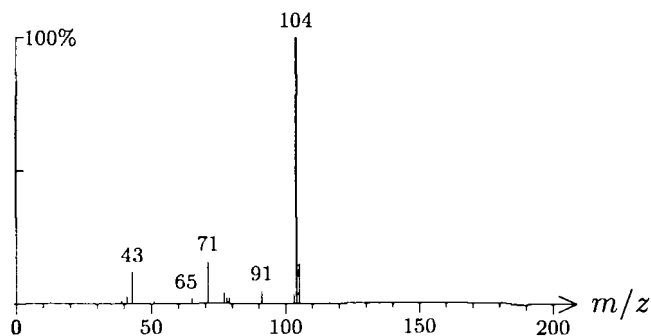
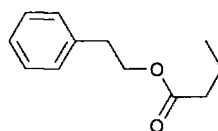
1443  $C_{15}H_{24}$  204 1064  
barbatene,  $\beta$ -



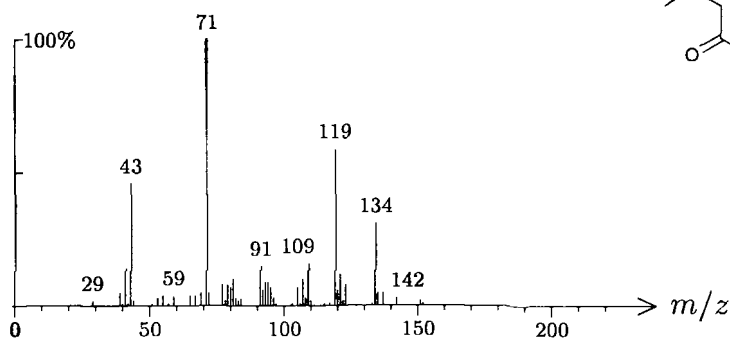
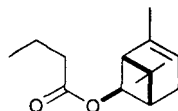
1443  $C_{14}H_{22}O$  206 1195  
birkenal



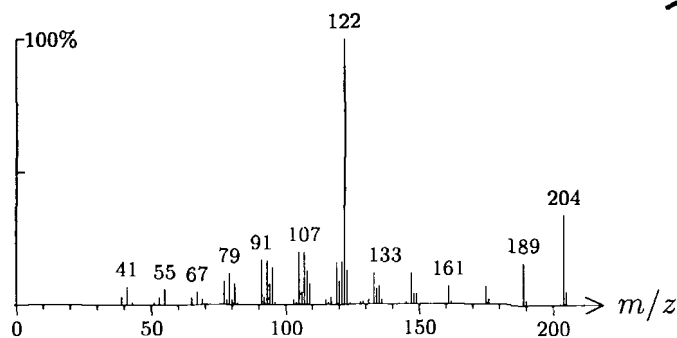
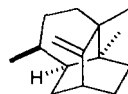
1443 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 156 000103-52-6  
phenylethyl butanoate, 2-



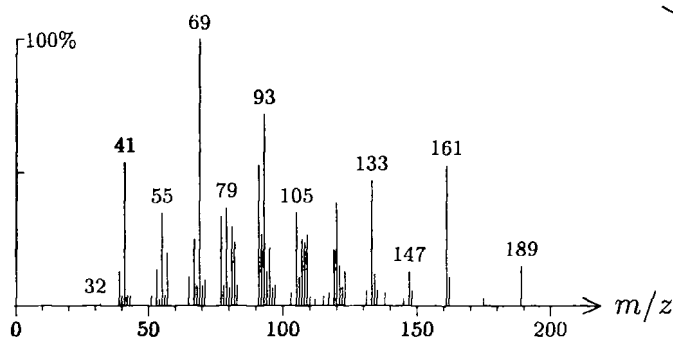
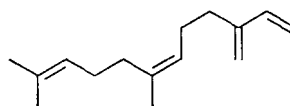
1443 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 1461  
chrysanthenyl butanoate, *cis*-



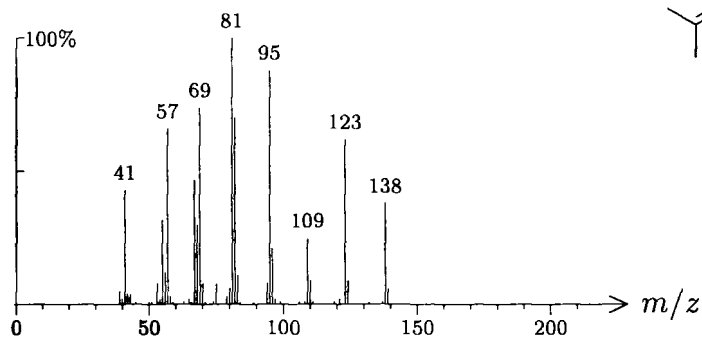
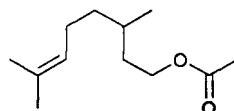
1443 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 866 020085-93-2  
seychellene



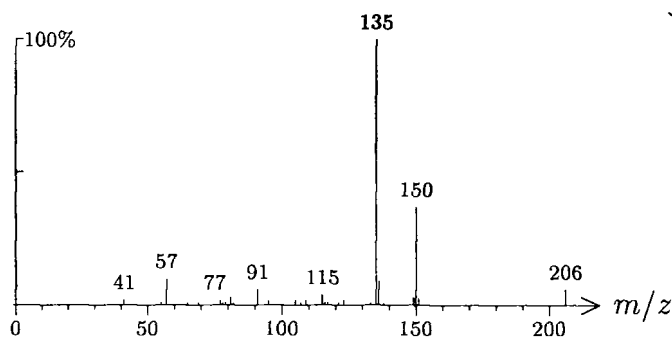
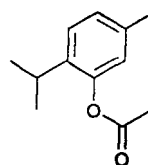
1444 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 939 028974-97-9  
farnesene, (Z)-β-



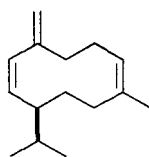
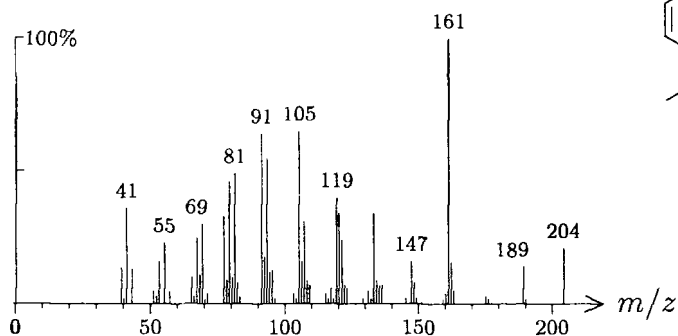
1445 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 212 117 000141-14-0  
citronellyl propionate



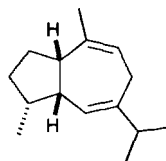
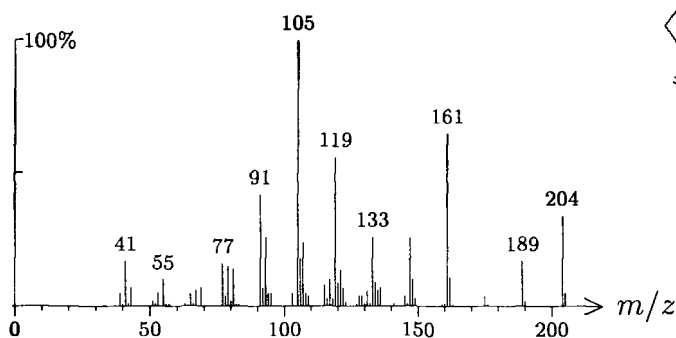
1445 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 206 116  
thymol propionate



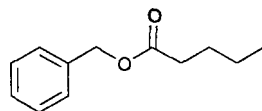
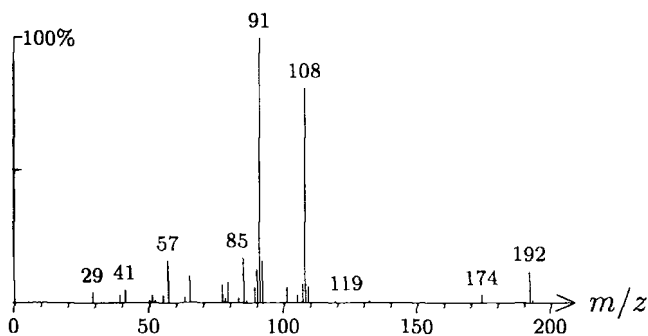
1445 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1049  
isogermacrene D



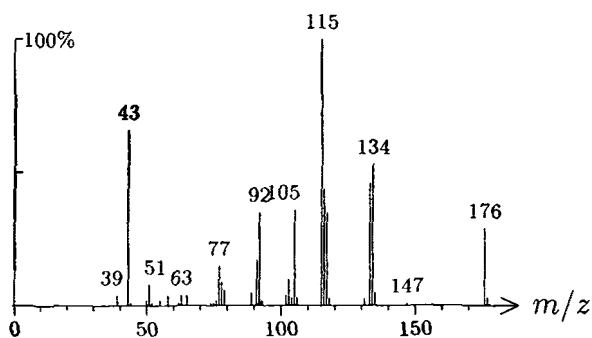
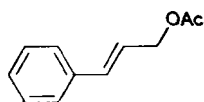
1445 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 653 036577-33-0  
guaia-6,9-diene



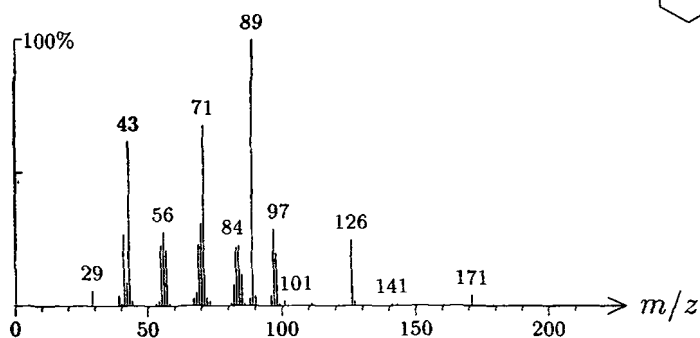
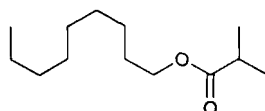
1446 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 1333 010361-39-4 108  
benzyl pentanoate



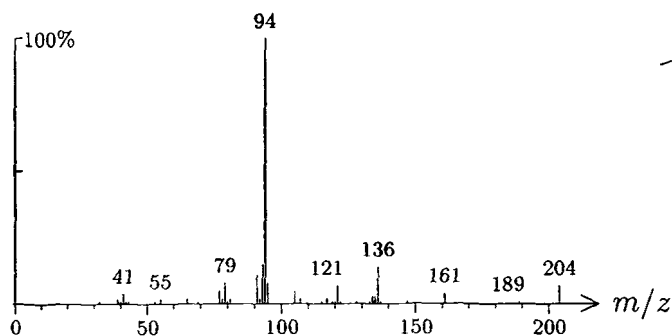
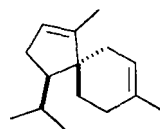
1446 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 176 80 000103-54-8  
cinnamyl acetate, (*E*)-



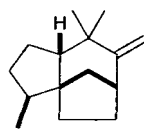
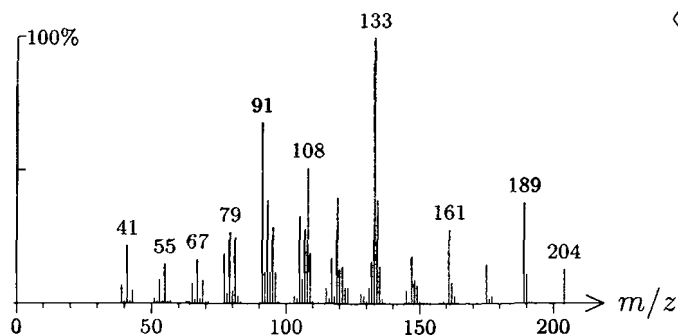
1446 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 214 1238 010522-34-6  
nonyl isobutanoate, *n*-



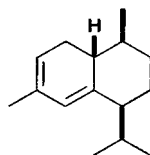
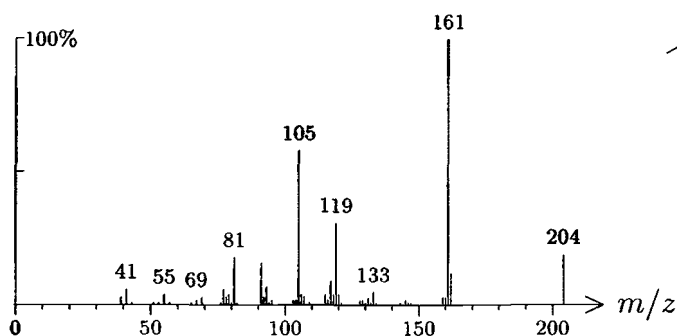
1446 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1399  
acora-3,9-diene



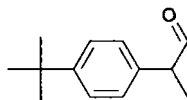
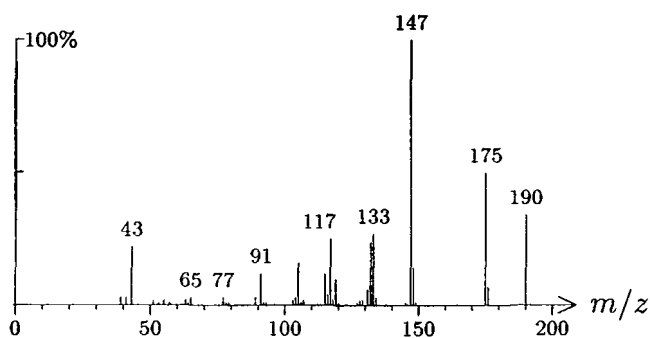
1448 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1579 031145-21-8  
prezizaene



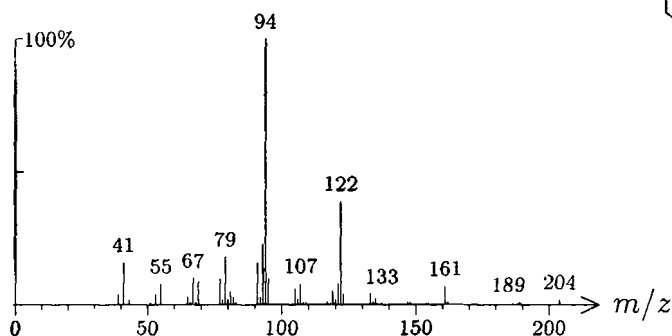
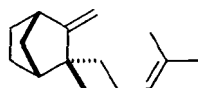
1448 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 806  
muurola-3,5-diene, *cis*-



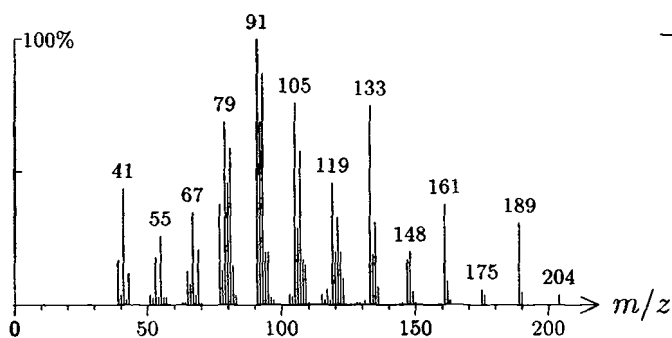
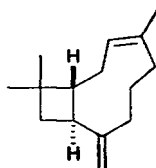
1449 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O 190 1027 061307-73-1  
propanal, 2-(4-tert-butylphenyl)-



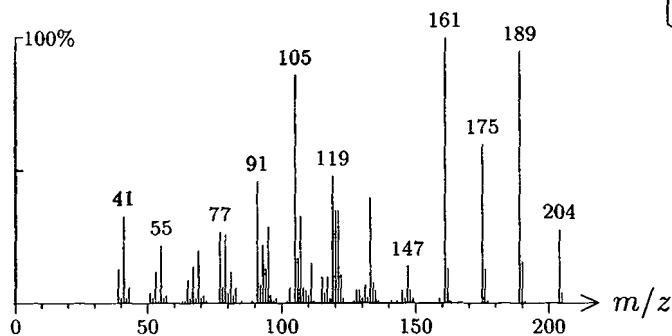
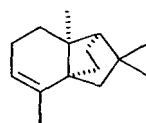
1449 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1590 025532-78-9  
santolene, *epi*- $\beta$ -



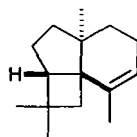
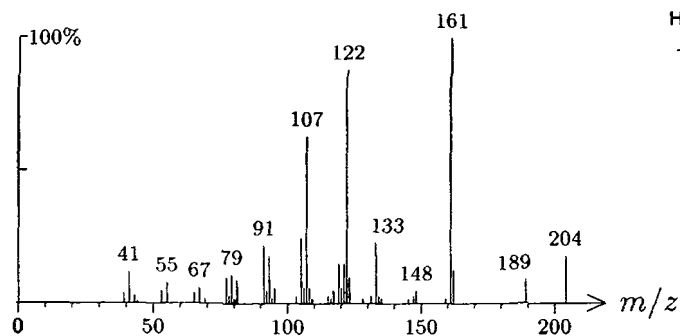
1451 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 795  
caryophylla-3,8(13)-diene, (3*Z*)-



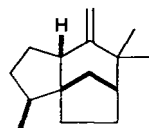
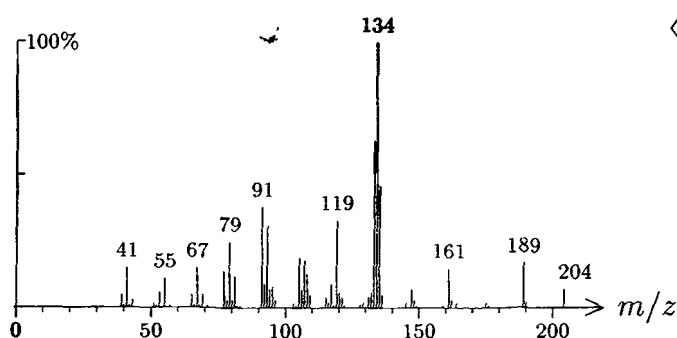
1451 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 397 004545-68-0  
neoclovene,  $\alpha$ -



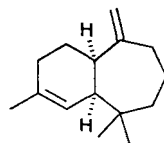
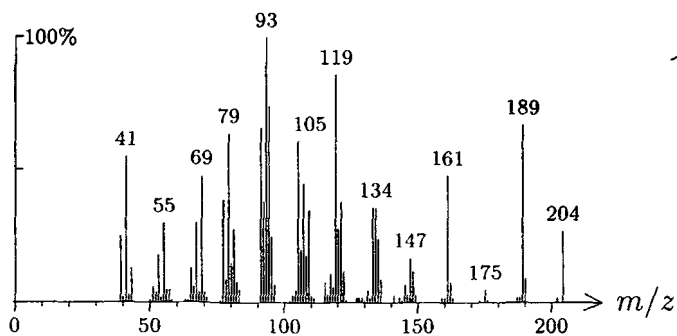
1451 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1387 056633-28-4  
 panasinsene,  $\alpha$ -



1451 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 801 018444-94-5  
 zizaene

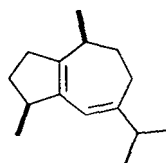
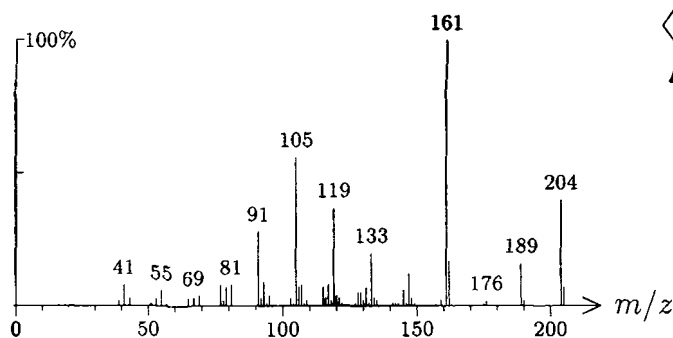


1452 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 12 003853-83-6  
 himachalene,  $\alpha$ -

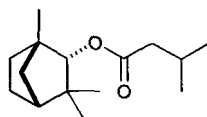
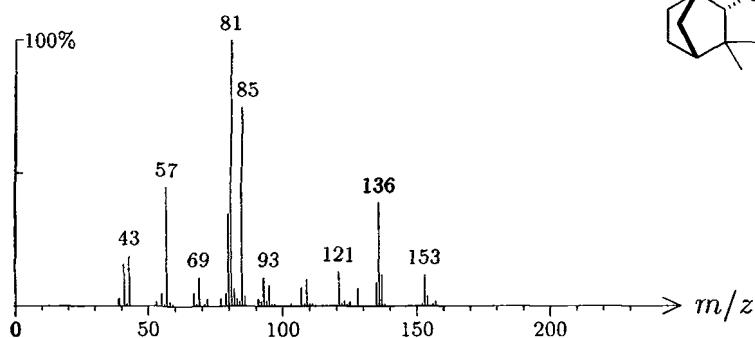




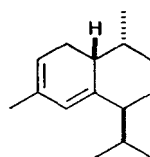
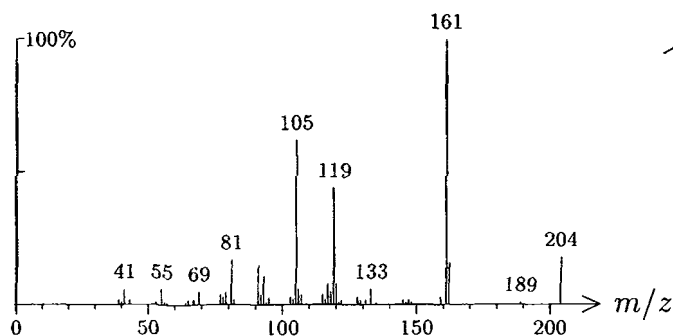
1452  $C_{15}H_{24}$  204 856 111900-51-7  
guaia-1(5),6-diene, *cis*-



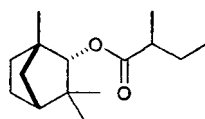
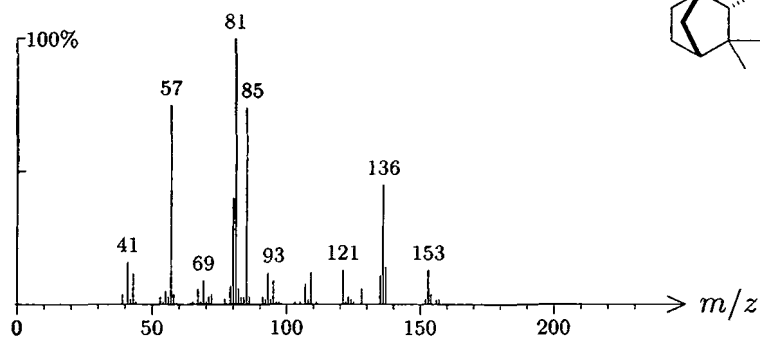
1452  $C_{15}H_{26}O_2$  238 175  
fenchyl 3-methylbutanoate,  $\alpha$ -



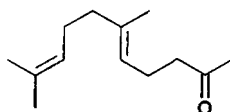
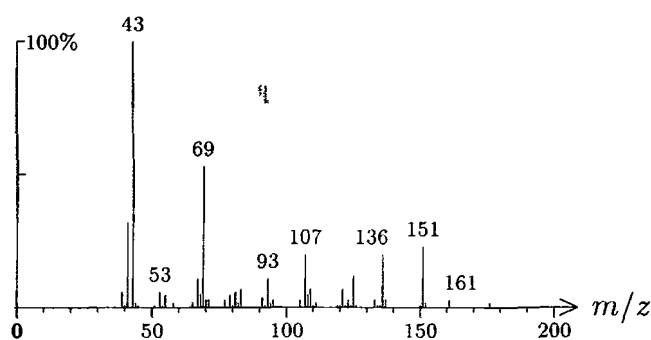
1452  $C_{15}H_{24}$  204 807 189165-77-3  
muurola-3,5-diene, *trans*-



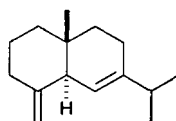
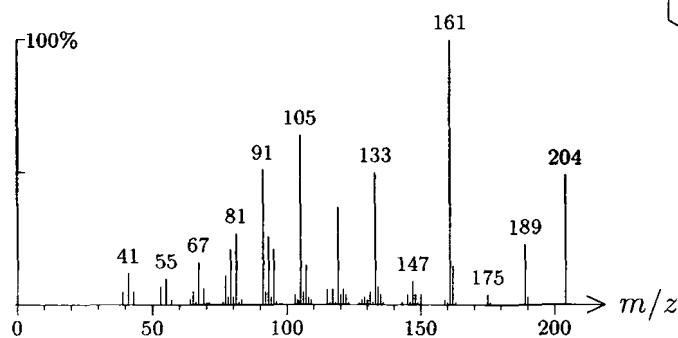
1453 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 176  
fenchyl 2-methylbutanoate, α-



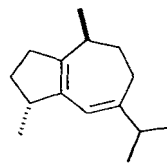
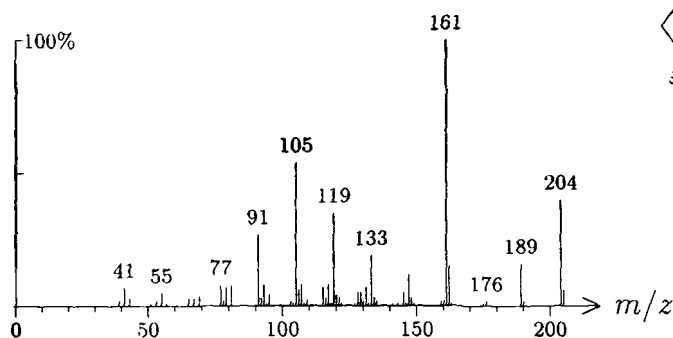
1454 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O 194 451 003796-70-1  
geranylacetone



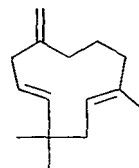
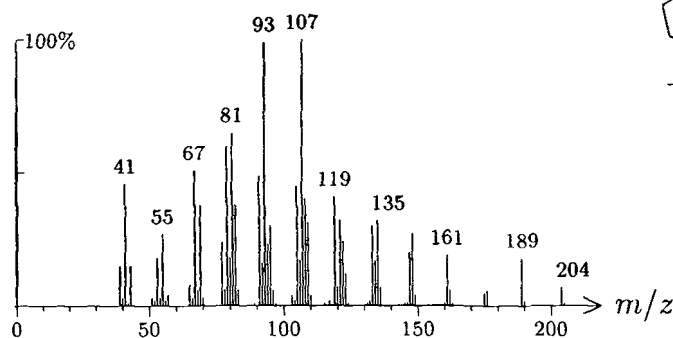
1454 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 732  
selina-4(15),6-diene



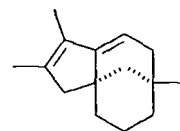
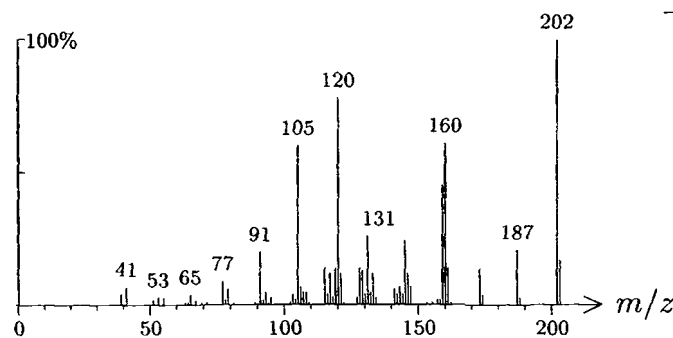
1455 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 857 111900-50-6  
guaia-1(5),6-diene, *trans*-



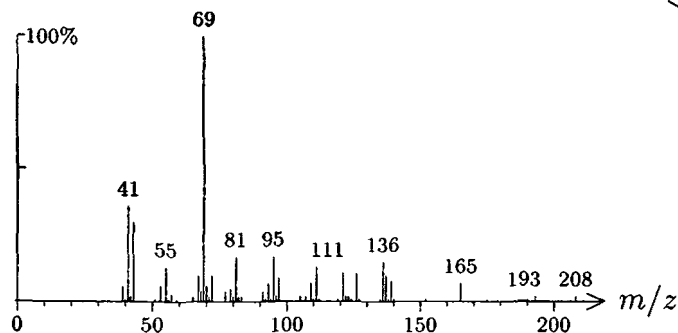
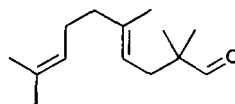
1455 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 401 000116-04-1  
humulene,  $\beta$ -



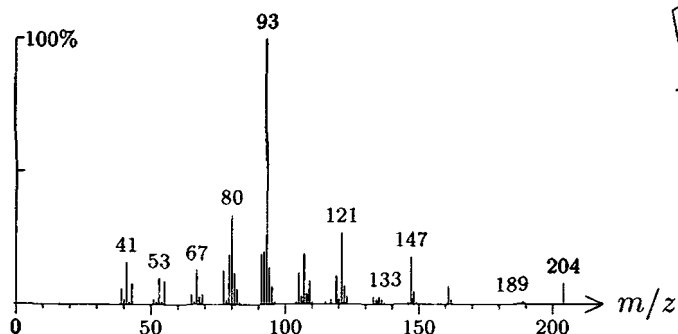
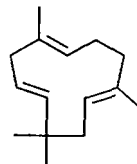
1455 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 774  
clova-3,5-diene, 14(4→3)*abeo*-



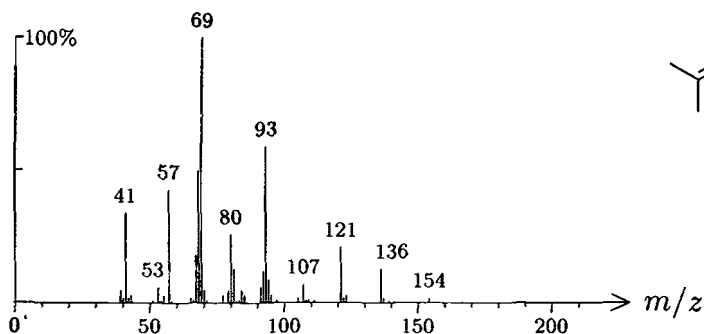
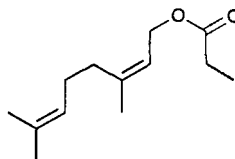
1455 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O 208 836  
egenal, (*E*)-



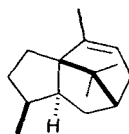
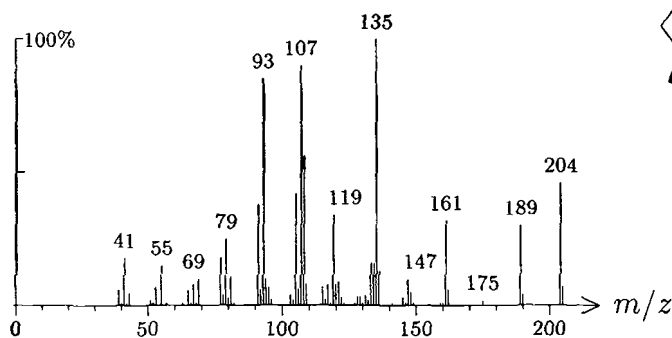
1456 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 2 006753-98-6  
humulene



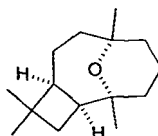
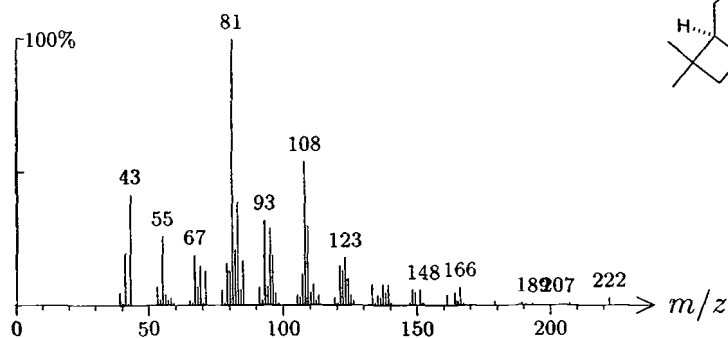
1456 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 210 118 000105-91-9  
neryl propionate



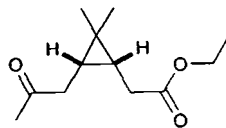
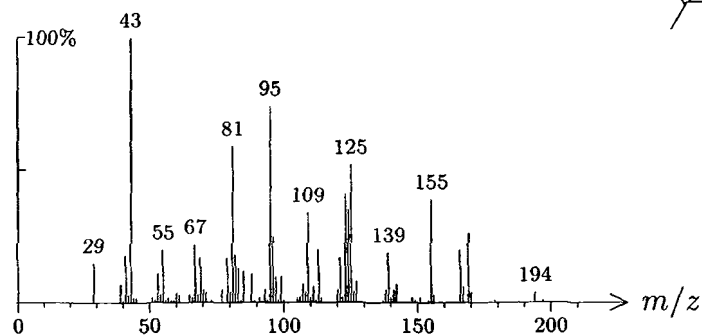
1456 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 867 000560-32-7  
 patchoulene,  $\alpha$ -



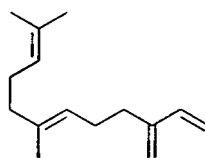
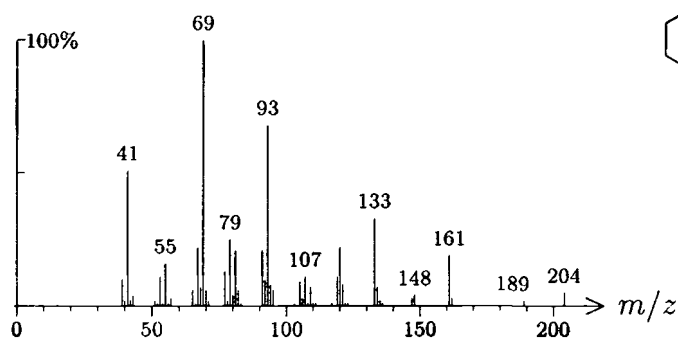
1457 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 286 086833-99-0  
 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, 1-*epi*-



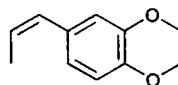
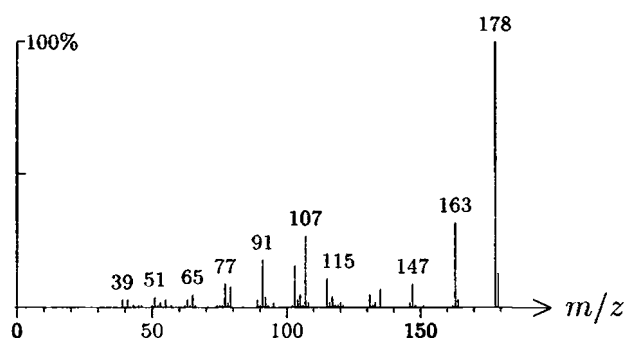
1458 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 212 1424  
 ethyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate



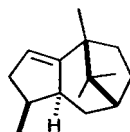
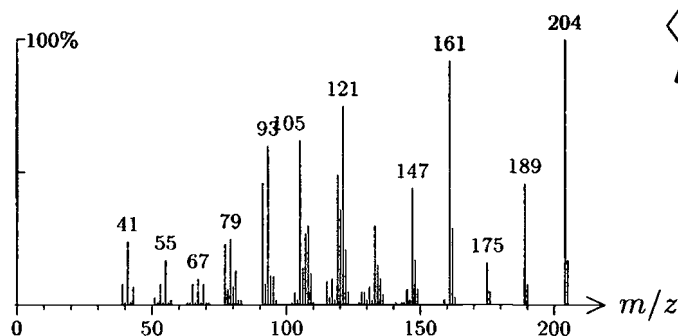
1458 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 498 018794-84-8  
farnesene, (*E*)- $\beta$ -



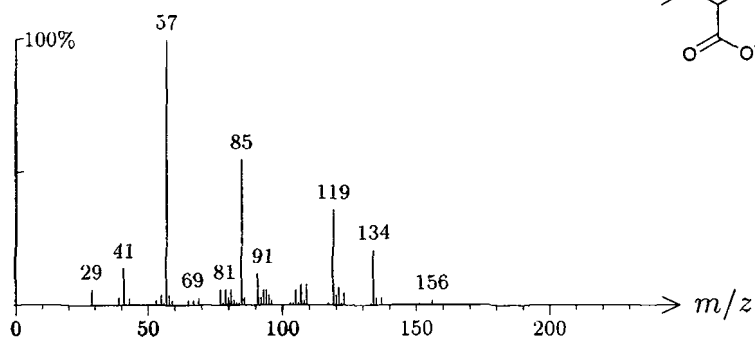
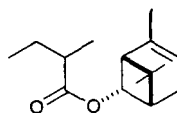
1459 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 178 81 006380-24-1  
methyl isoeugenol, (*Z*)-



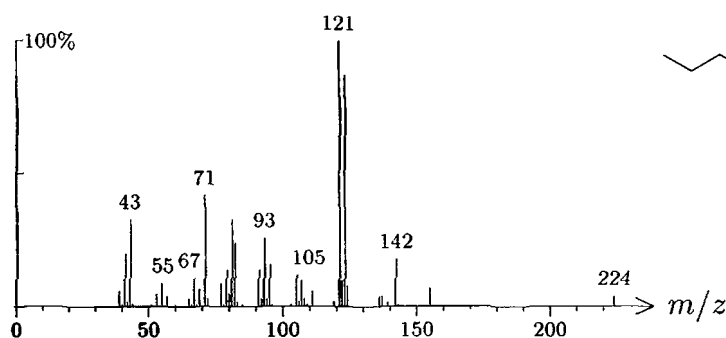
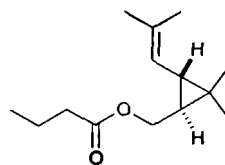
1461 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 868  
patchoulene,  $\delta$ -



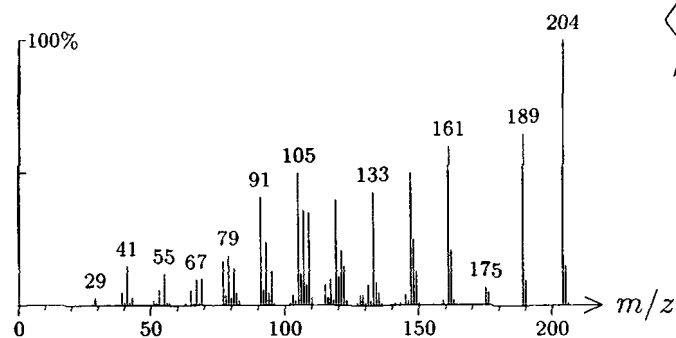
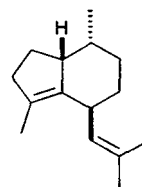
1461  $C_{15}H_{24}O_2$  236 1460  
chrysanthenyl 2-methylbutanoate, *trans*-



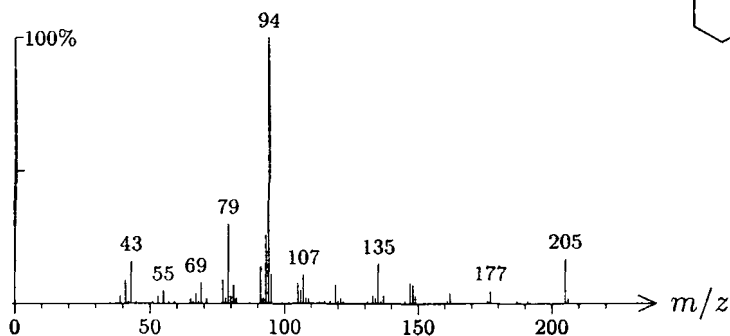
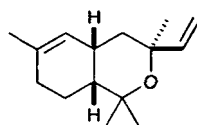
1461  $C_{14}H_{24}O_2$  224 912  
chrysanthemyl alcohol butanoate, *trans*-



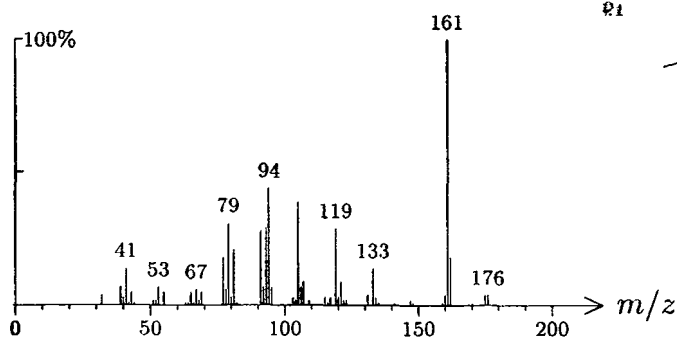
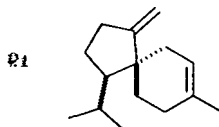
1462  $C_{15}H_{24}$  204 1416  
valerena-4,7(11)-diene



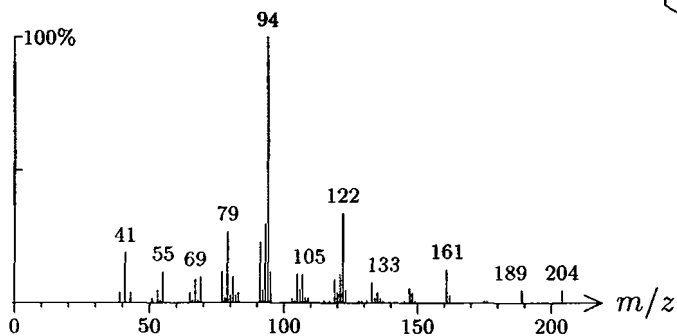
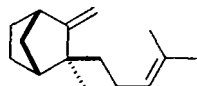
1462 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 934 107602-53-9  
cabreuva oxide B



1462 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1400  
acora-3,10(14)-diene

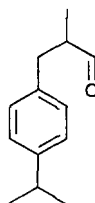
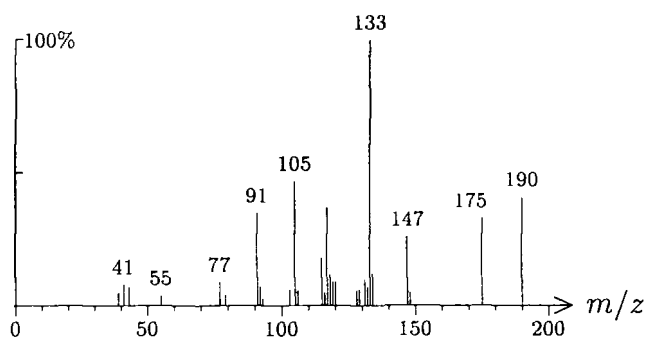


1462 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 986 000511-59-1  
santalene,  $\beta$ -

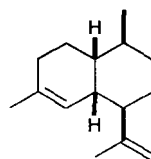
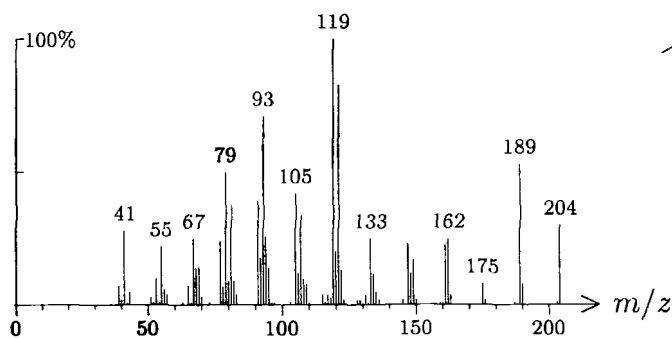




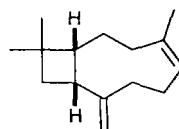
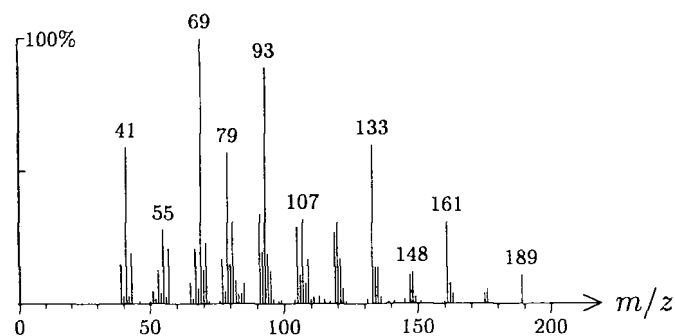
1462 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O 190 560 000103-95-7  
cyclamen aldehyde



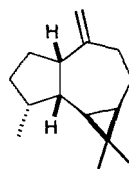
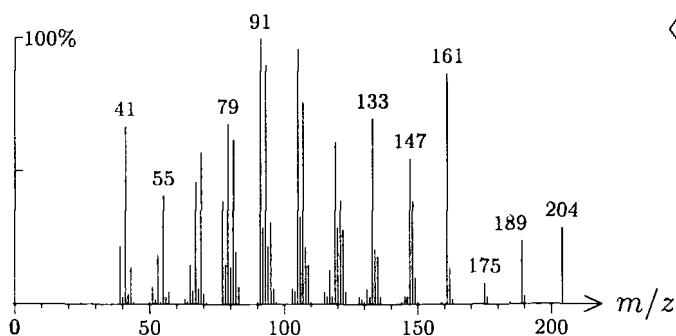
1462 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1532  
muurola-4,11-diene



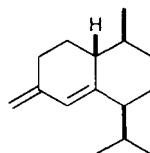
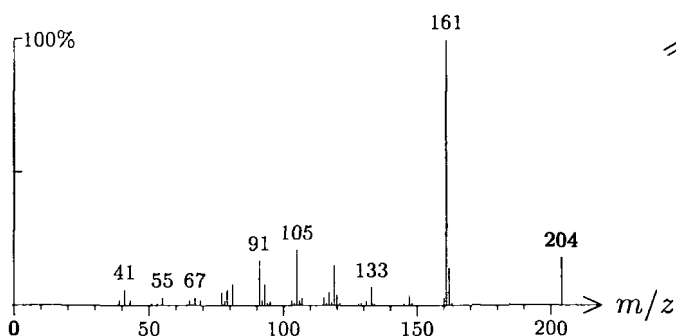
1463 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 341  
isocaryophyllene, 9-*epi*-



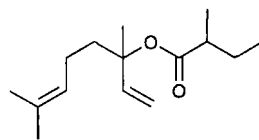
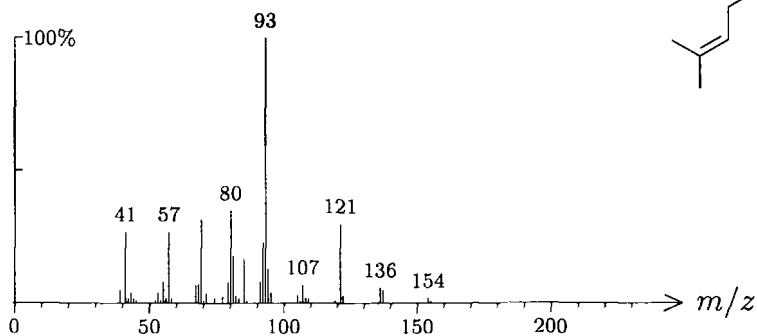
1464 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 270 025246-27-9  
aromadendrene, allo-



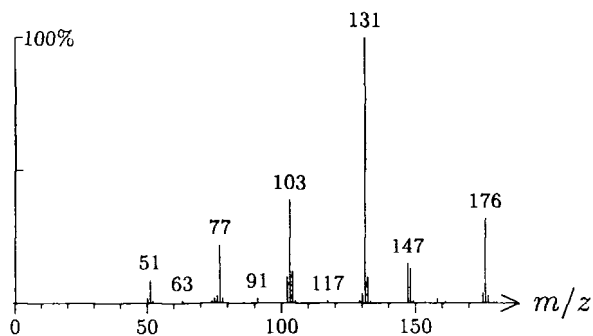
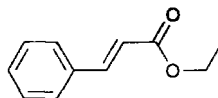
1465 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 499  
muurola-4(14),5-diene, *cis*-



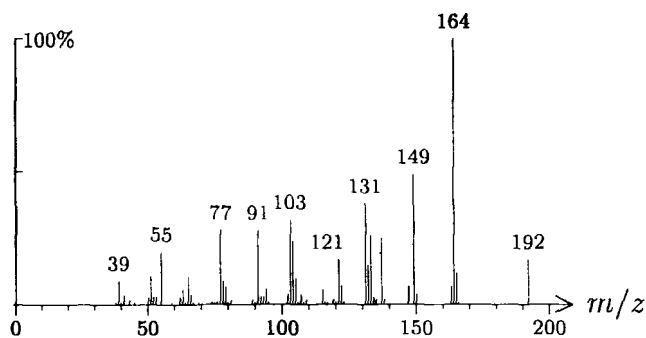
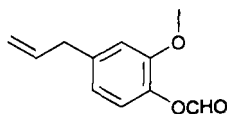
1465 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 195  
linalyl 2-methylbutanoate



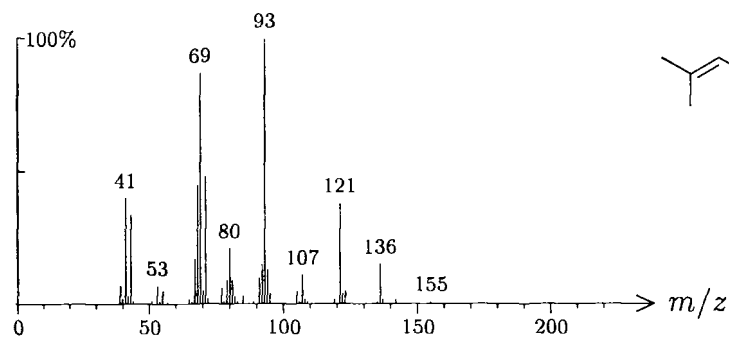
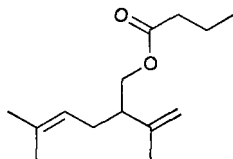
1466  $C_{11}H_{12}O_2$  176 546 004192-77-2  
ethyl cinnamate, (*E*)-



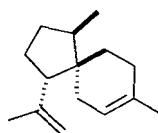
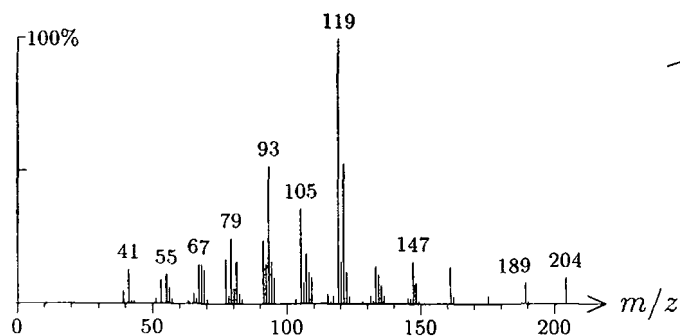
1466  $C_{11}H_{12}O_3$  192 142  
eugenol formate



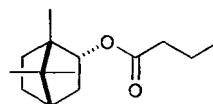
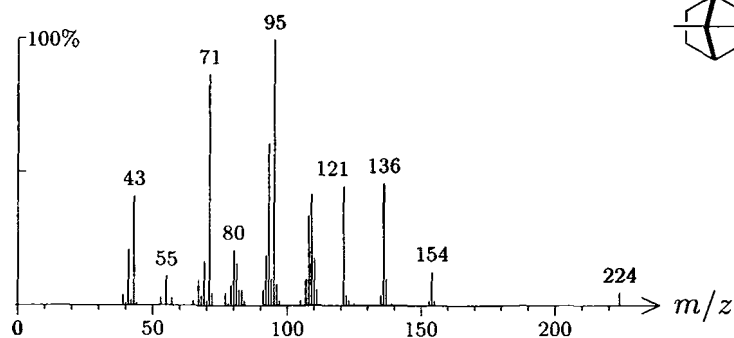
1467  $C_{14}H_{24}O_2$  224 440  
lavandulyl butanoate



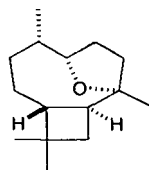
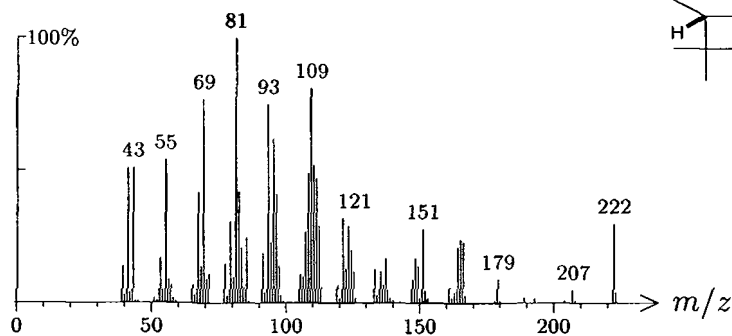
1467 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 507 024048-44-0  
 acoradiene,  $\alpha$ -



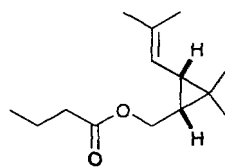
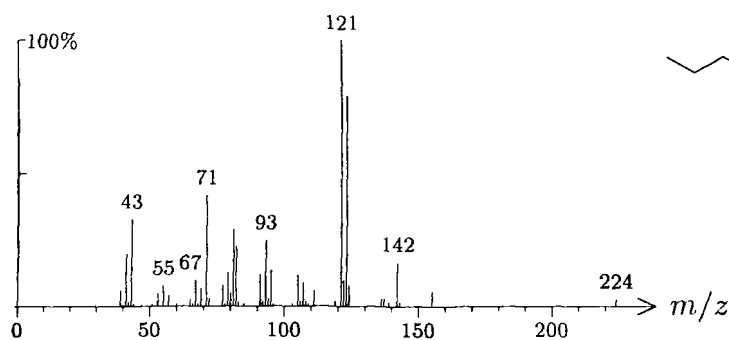
1468 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 236  
 bornyl butanoate



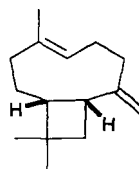
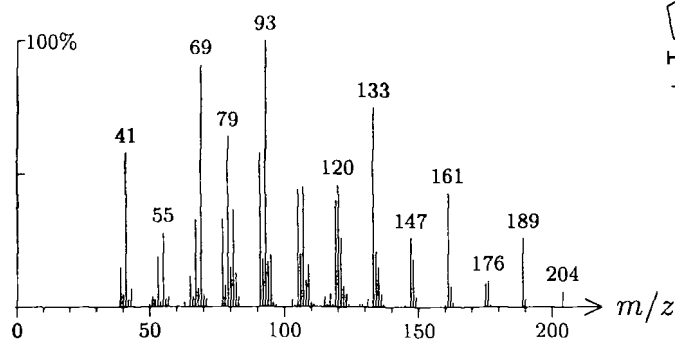
1468 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 825  
 caryophyllane,  
 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-,  
 (1*R*,4*S*,5*R*,8*S*,9*S*)-



1469 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 913  
chrysanthemyl alcohol butanoate, *cis*-

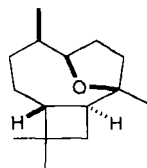
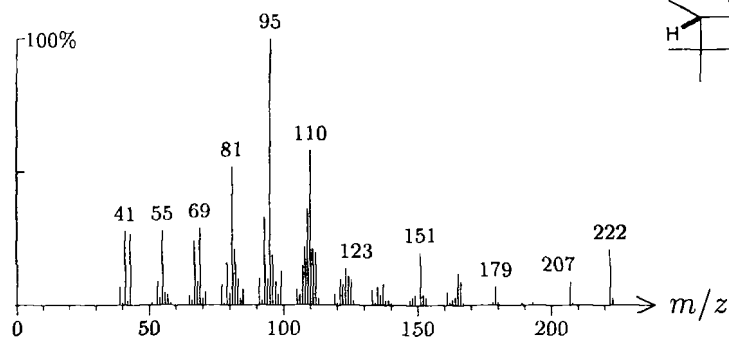


1469 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 869 068832-35-9  
caryophyllene, 9-*epi*-

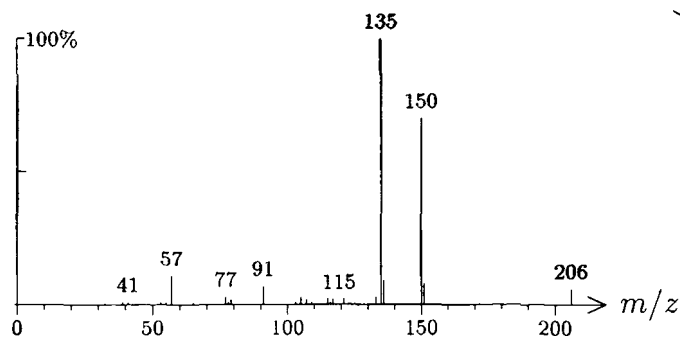
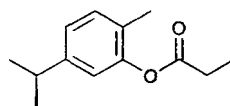


1469 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 873  
caryophyllane,  
(1*R*,4*R*,5*S*,8*R*,9*S*)-

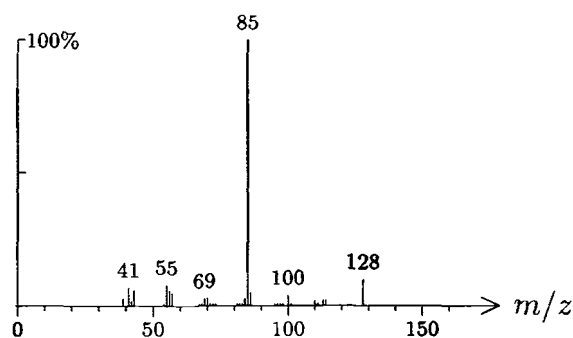
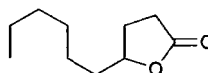
5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-,



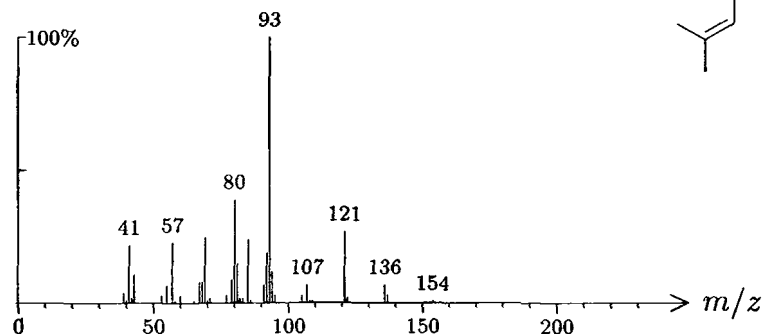
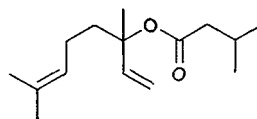
1469 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 206 119  
carvacrol propionate



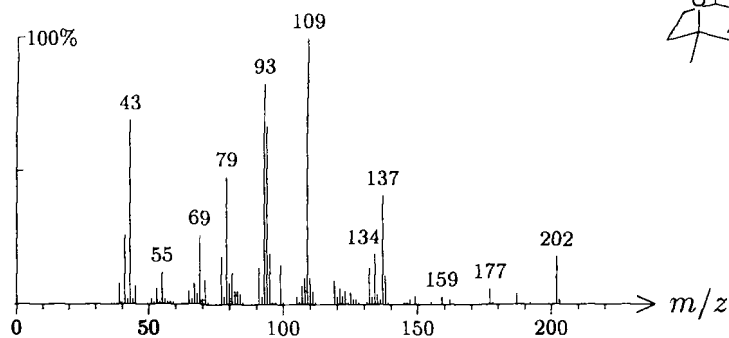
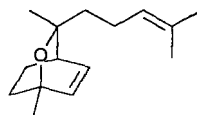
1470 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 170 574 000706-14-9  
decanolide, 4-



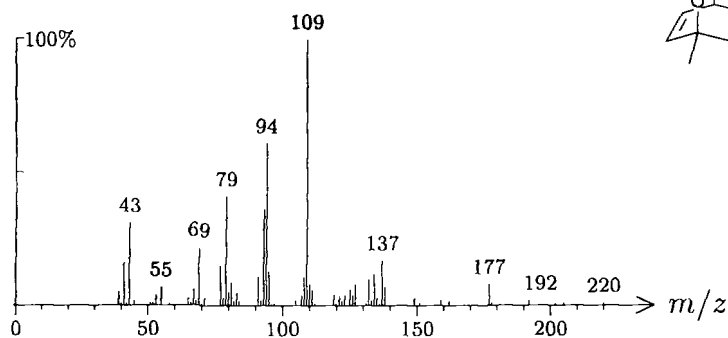
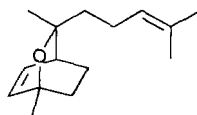
1470 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 194 001118-27-0  
linalyl 3-methylbutanoate



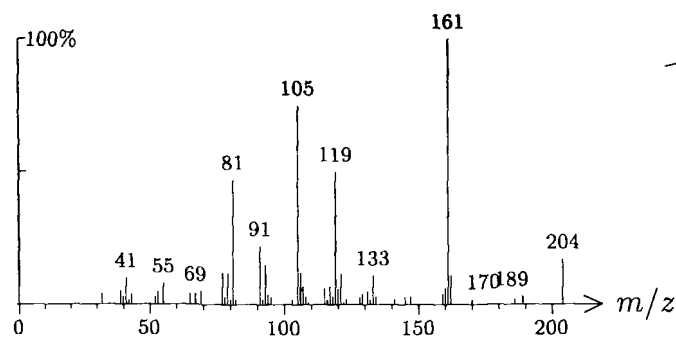
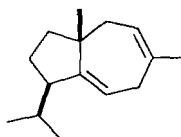
1471  $C_{15}H_{24}O$  220 491  
 sesquicineol, 7-*epi*-dehydro-



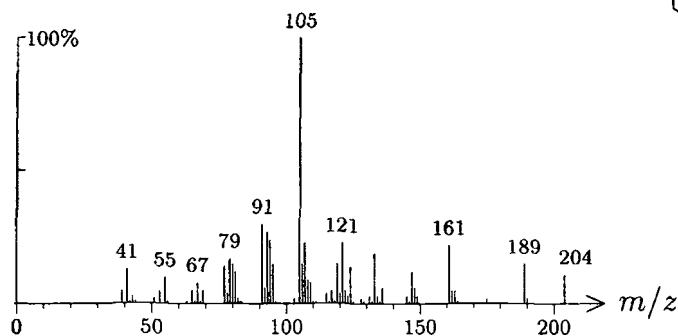
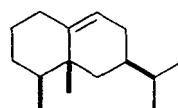
1471  $C_{15}H_{24}O$  220 518 211237-38-6  
 sesquicineol, dehydro-



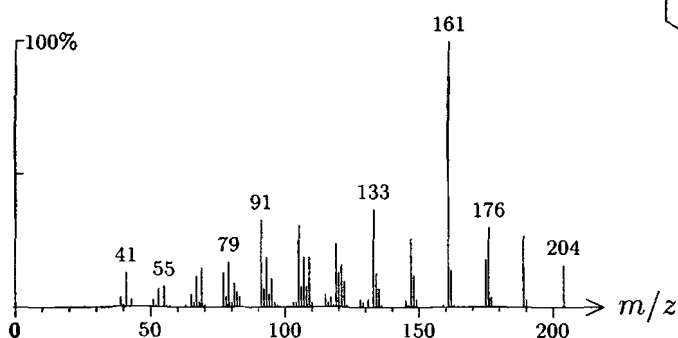
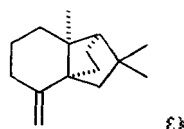
1471  $C_{15}H_{24}$  204 1401  
 carota-5,8-diene



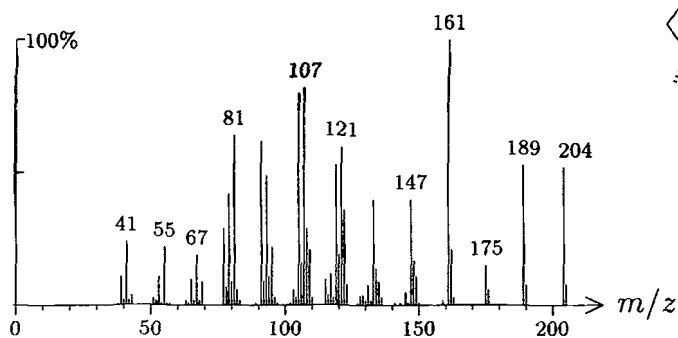
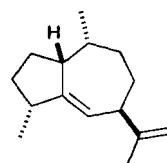
1471 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1157  
aristolochene, 4,5-di-*epi*-



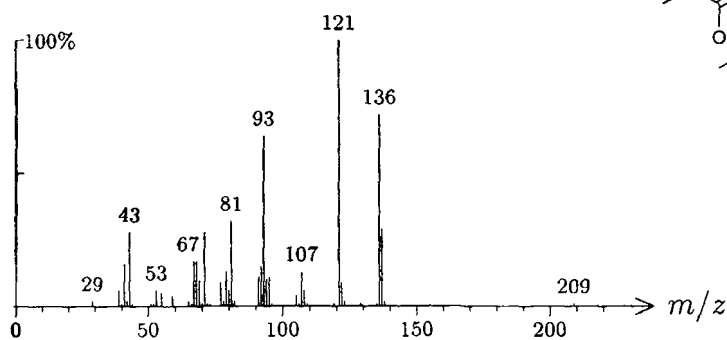
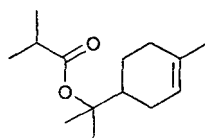
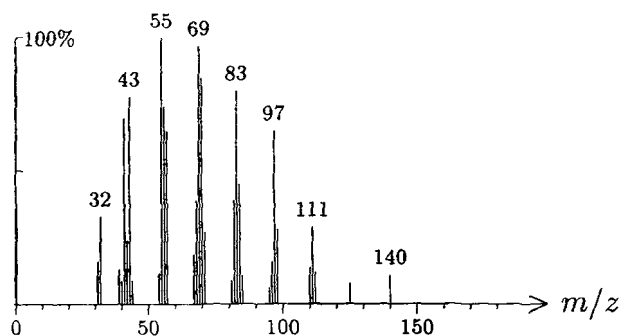
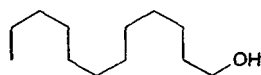
1471 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 684 056684-96-9  
neoclovene,  $\beta$ -



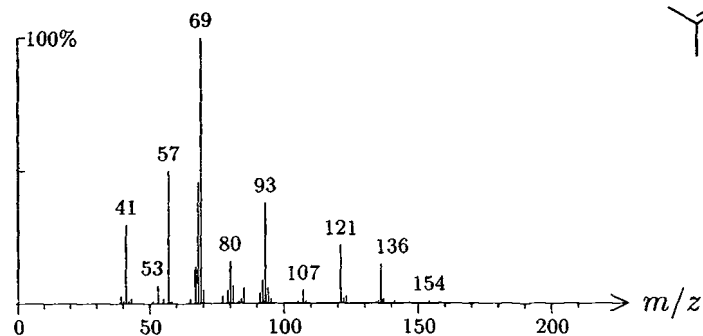
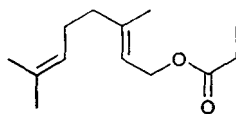
1473 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 855 022567-17-5  
gurjunene,  $\gamma$ -



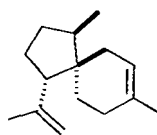
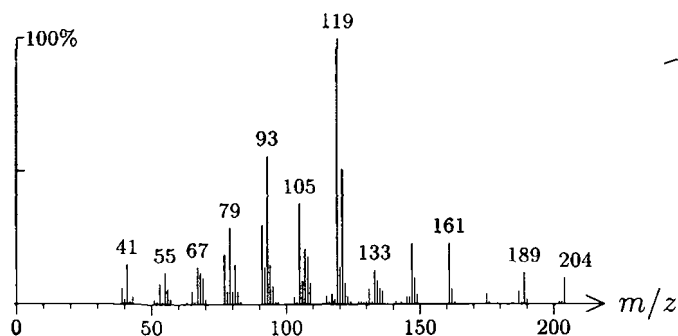


1473 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 1317 007774-65-4terpineol isobutanoate,  $\alpha$ -1474 C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O 186 1567 000112-53-8dodecanol, *n*-1476 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 210 120 000105-90-8

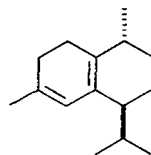
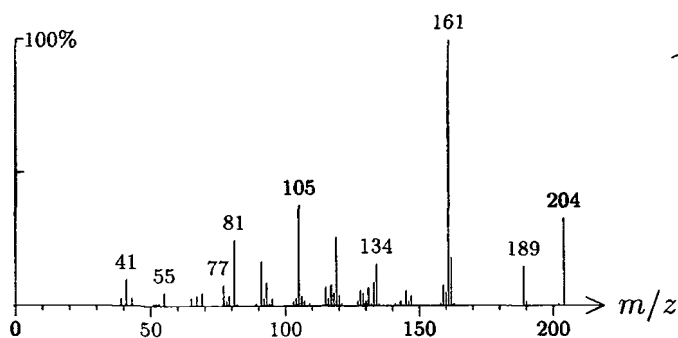
geranyl propionate



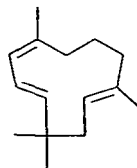
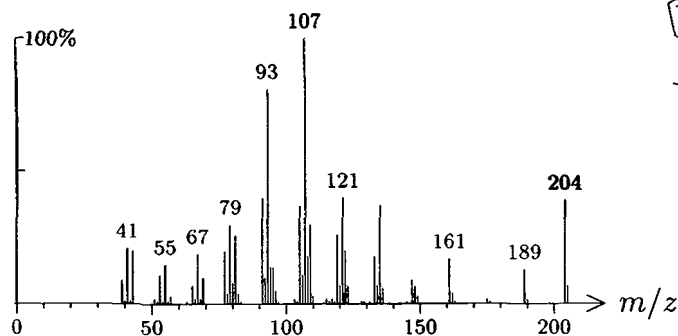
1476 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 800 028477-64-7  
 acoradiene,  $\beta$ -



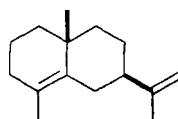
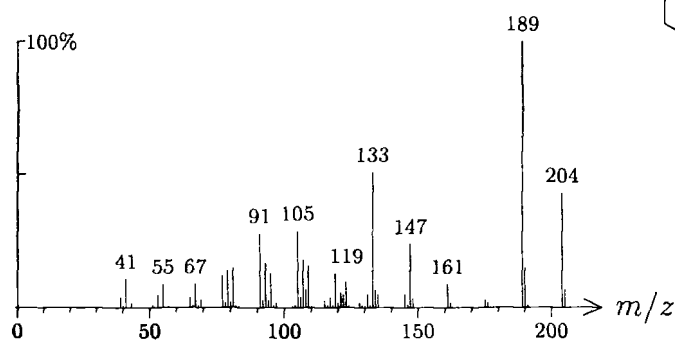
1476 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 3 020085-11-4  
 cadina-1(6),4-diene, *trans*-



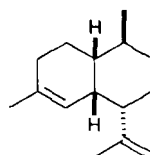
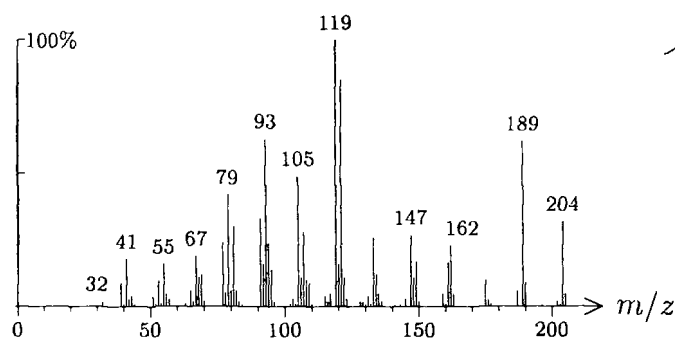
1476 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 402  
 humulatriene, (2*E*,7*Z*,9*E*)-



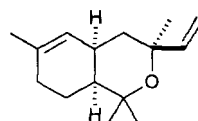
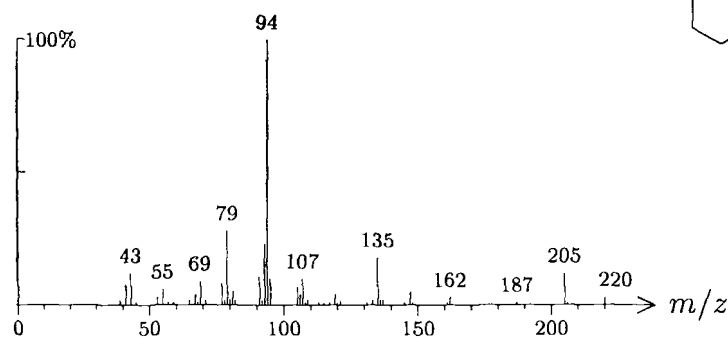
1477 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1078 028290-20-2  
selina-4,11-diene



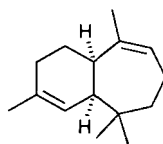
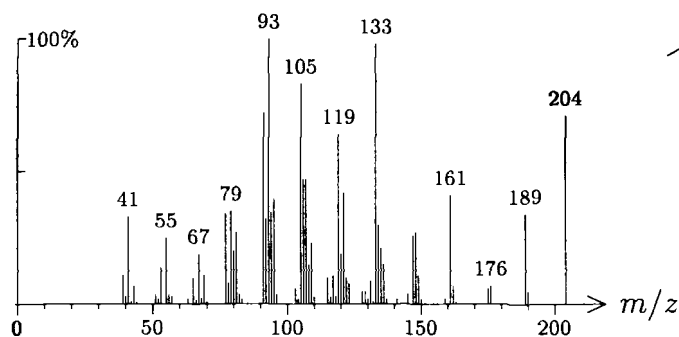
1477 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1533  
amorpha-4,11-diene



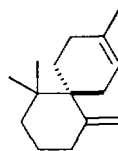
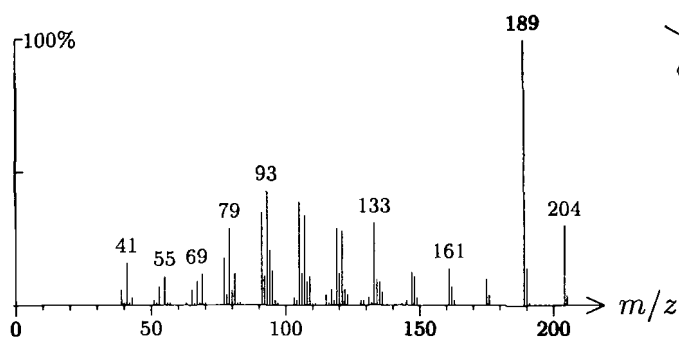
1479 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 935 107602-52-8  
cabreuva oxide D



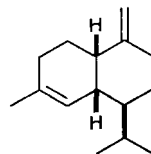
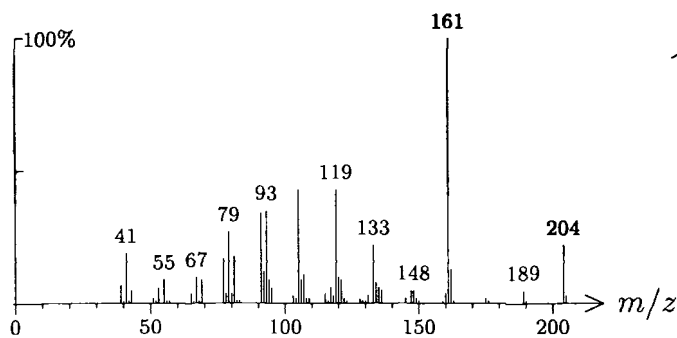
1479 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1005 053111-25-4  
himachalene,  $\gamma$ -



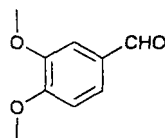
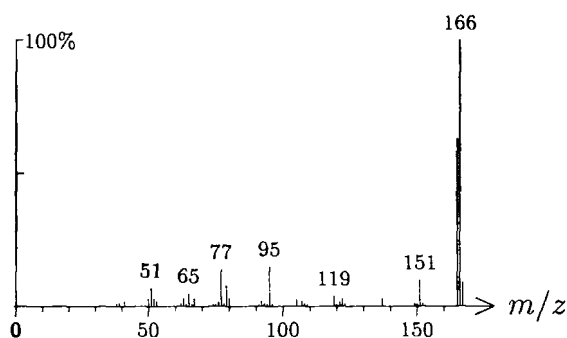
1479 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 862 018431-82-9  
chamigrene,  $\beta$ -



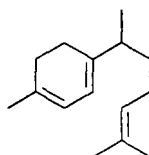
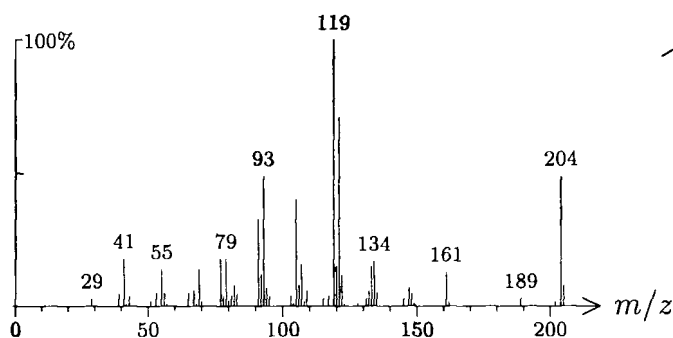
1480 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 4 030021-74-0  
muurolene,  $\gamma$ -



1481 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 166 1390 000120-14-9  
methylvanillin

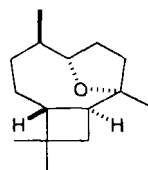
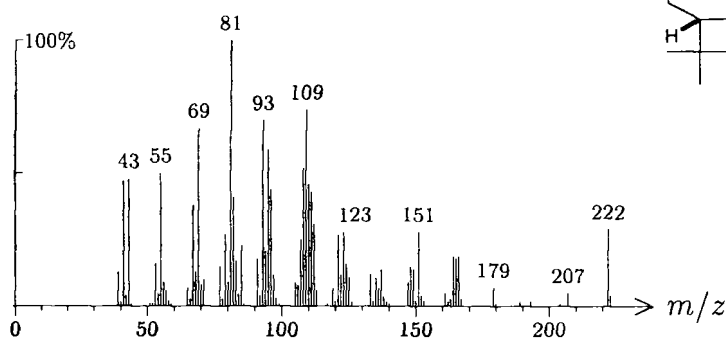


1482 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1202 028976-68-3  
curcumene,  $\gamma$ -

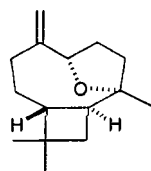
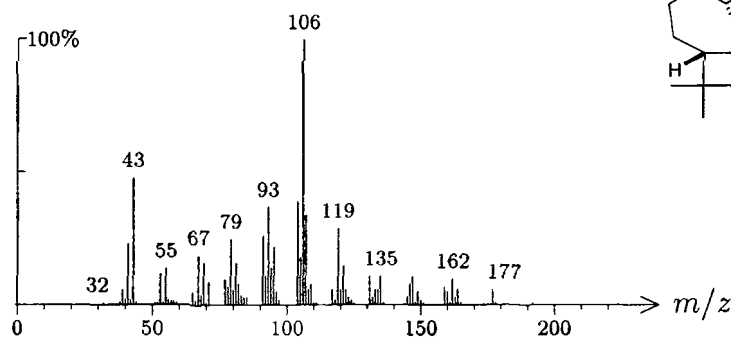


1482 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 826  
caryophyllane,  
(1*R*,4*R*,5*R*,8*S*,9*S*)-

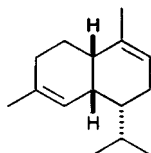
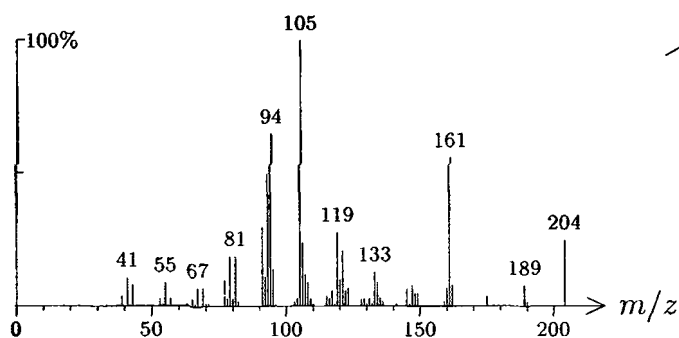
5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-



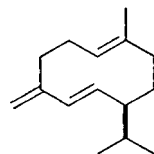
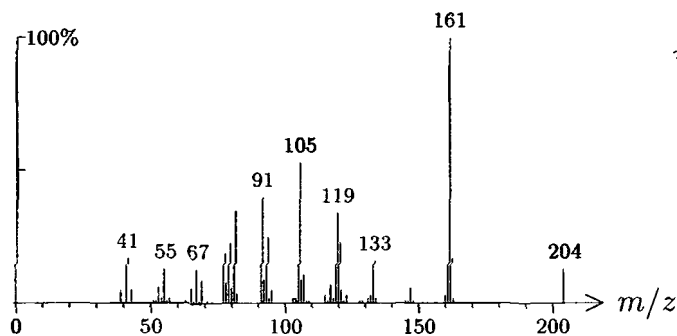
1482 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 418  
caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-,  $\Delta^{4,12}$ -



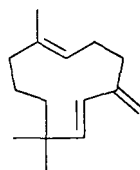
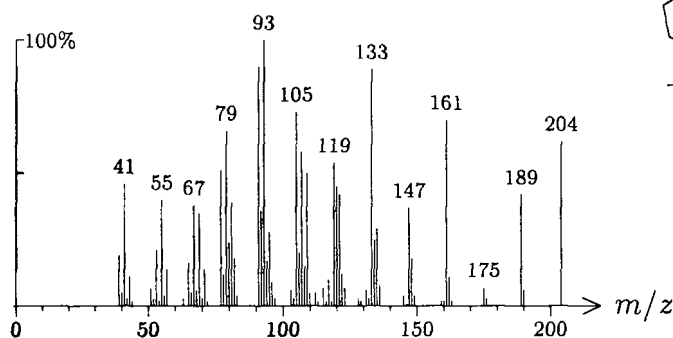
1482 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 733 000483-75-0  
amorphene,  $\alpha$ -



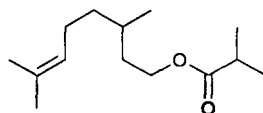
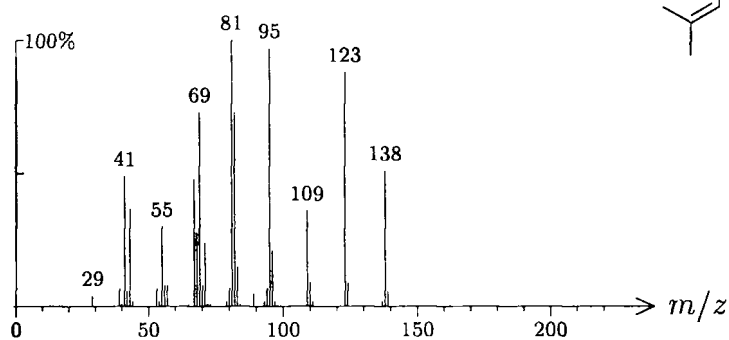
1484 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 347 023986-74-5  
germacrene D



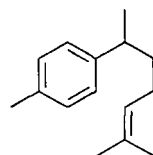
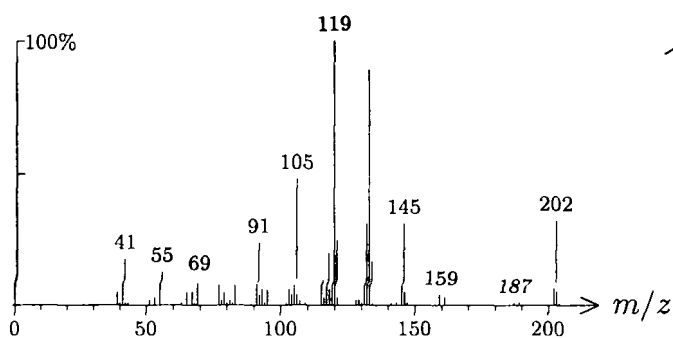
1484 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1557 026259-79-0  
humulene,  $\gamma$ -



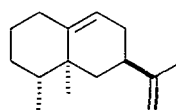
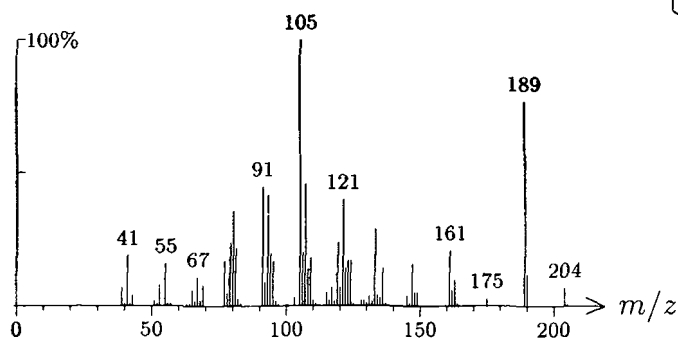
1485 C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 226 1318 000097-89-2  
citronellyl isobutanoate



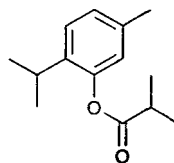
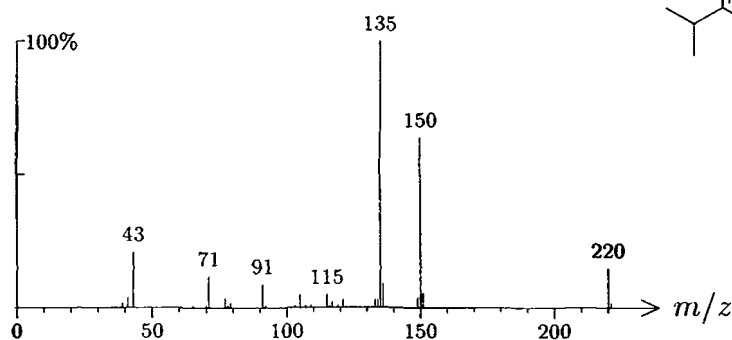
1485 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 486 000644-30-4  
ar-curcumen



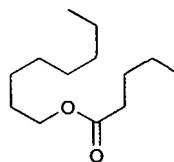
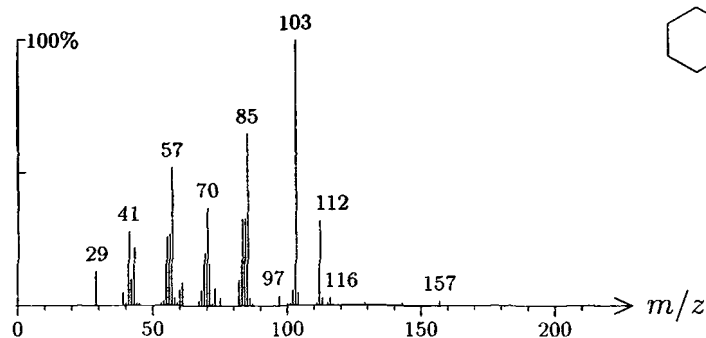
1486  $C_{15}H_{24}$  204 1179  
aristolochene



1486  $C_{14}H_{20}O_2$  220 1319  
thymol isobutanoate

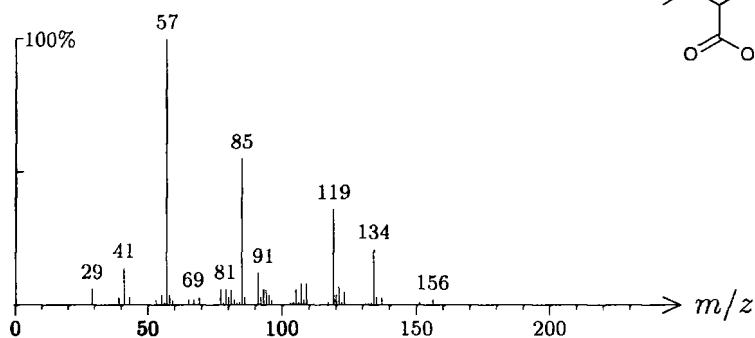
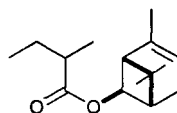


1487  $C_{13}H_{26}O_2$  214 1266  
octyl pentanoate, n-

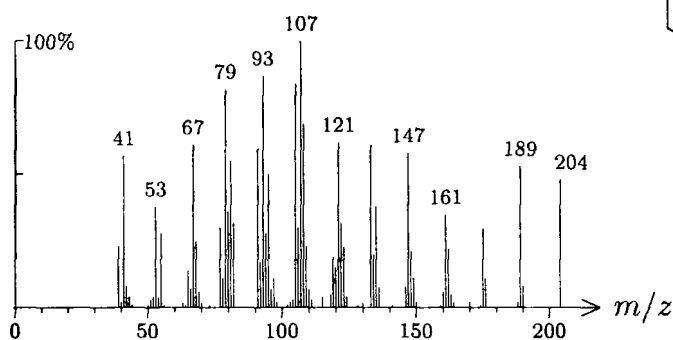
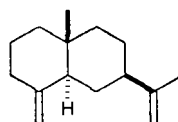




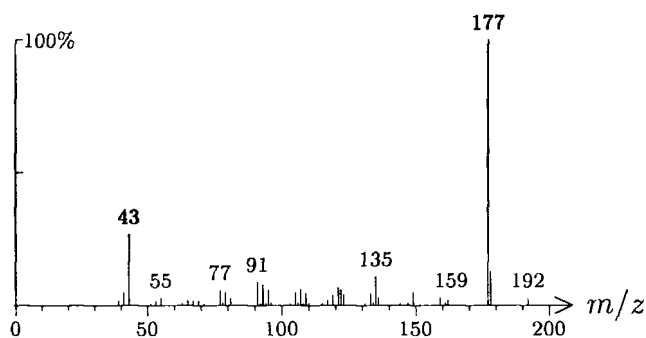
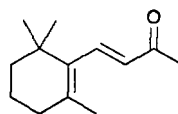
1487 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 1459  
chrysanthenyl 2-methylbutanoate, *cis*-



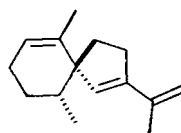
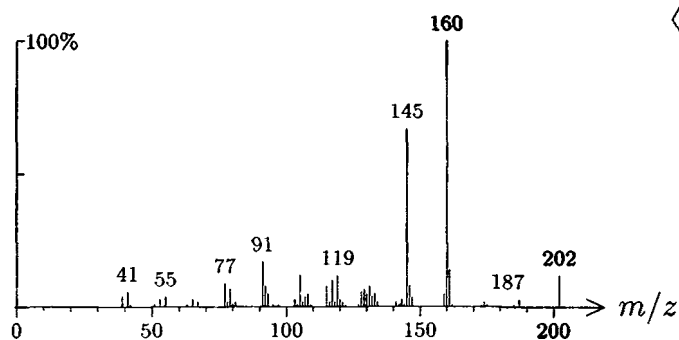
1488 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 5 017066-67-0  
selinene,  $\beta$ -



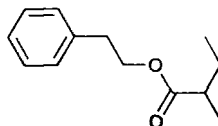
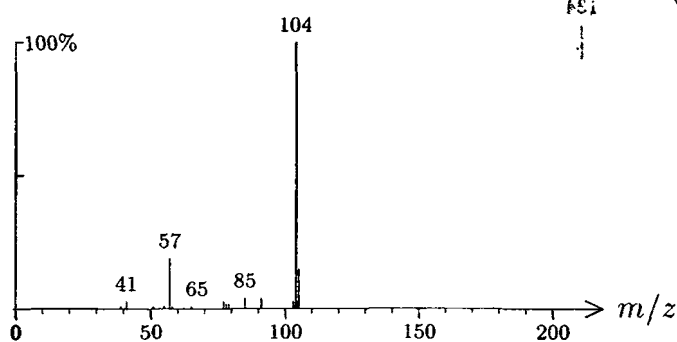
1488 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O 192 82 000079-77-6  
ionone,  $\beta$ -(*E*)-



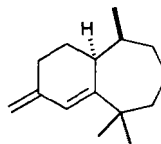
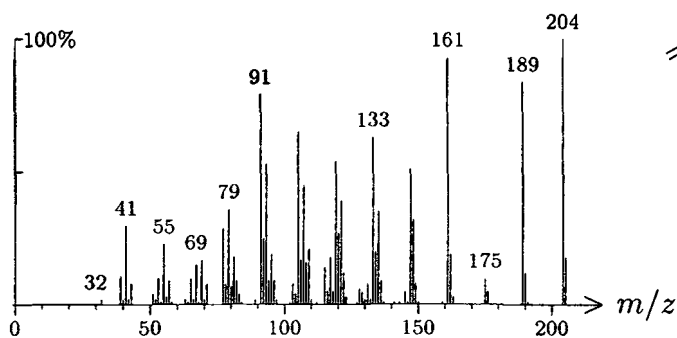
1489 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 1581 028908-28-3  
vetispirene, α-



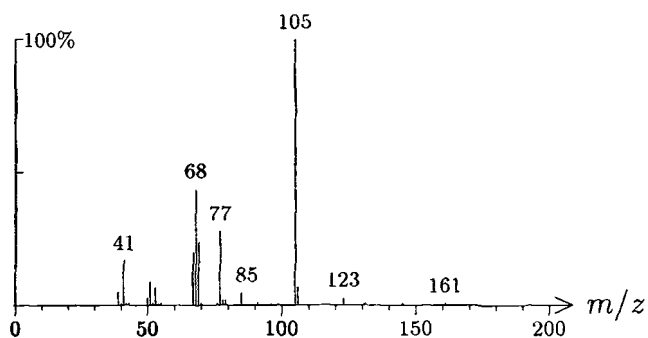
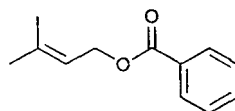
1489 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 206 177 024817-51-4  
phenylethyl 2-methylbutanoate, 2-



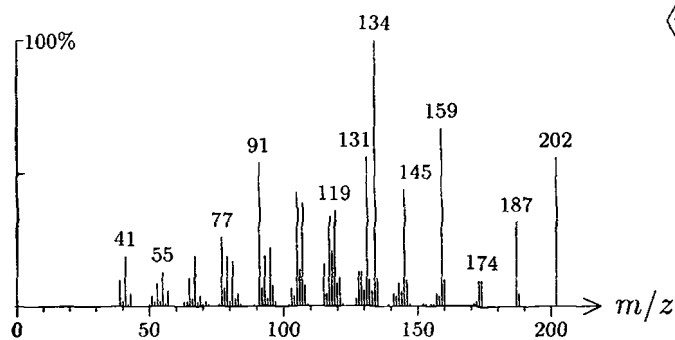
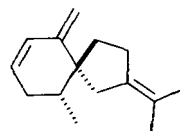
1489 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1556  
himachala-3(12),4-diene



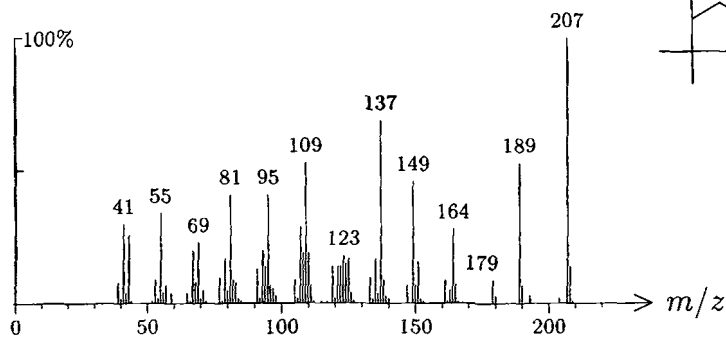
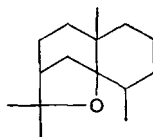
1490 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 190 1609 005205-11-8  
prenyl benzoate



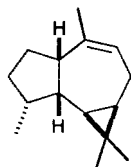
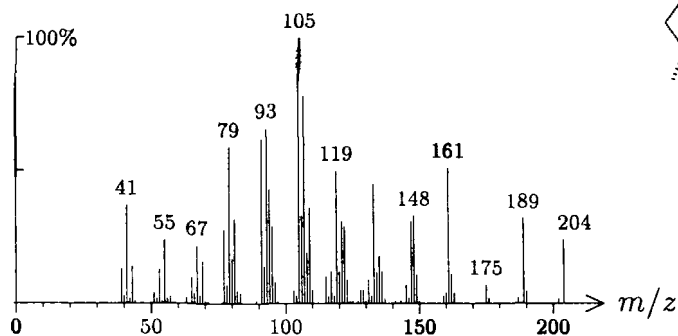
1490 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 1583 028908-27-0  
vetispiene,  $\beta$ -



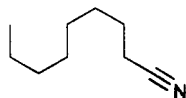
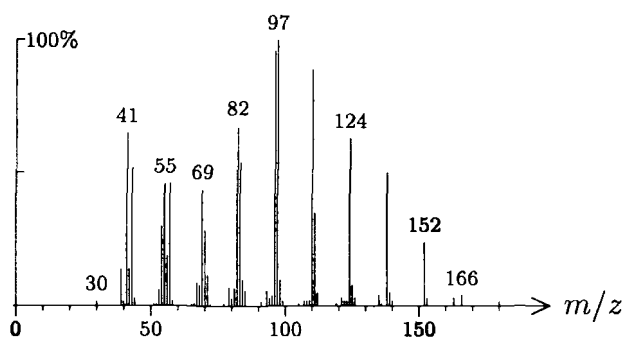
1490 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 501  
agarofuran, dihydro- $\beta$ - (diastereomer)



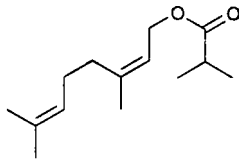
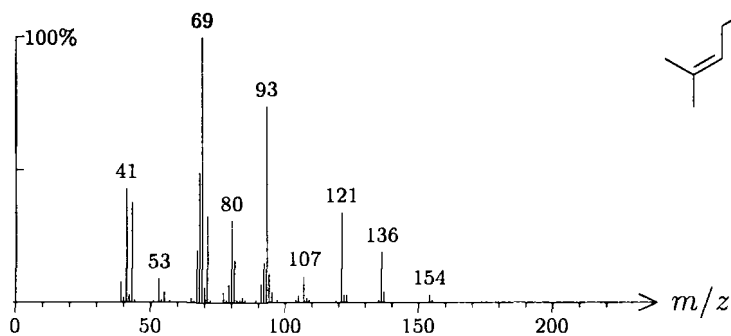
1490 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1150  
alloaromadendr-9-ene



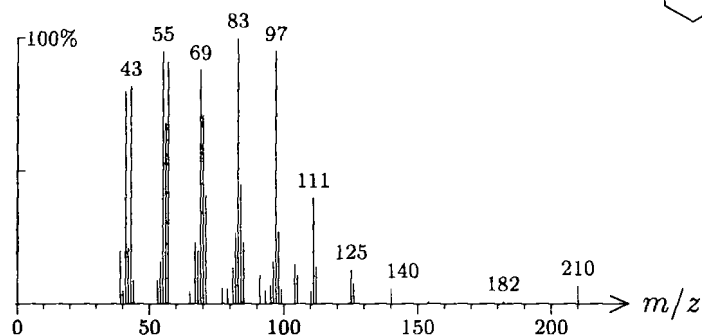
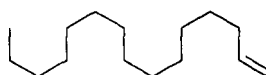
1491 C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N 181 605 002437-25-4  
clonal



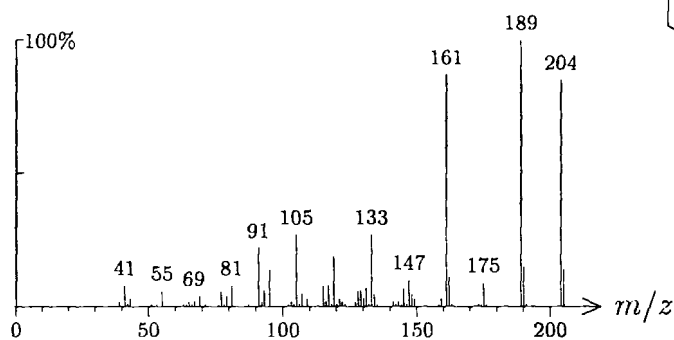
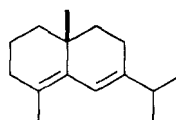
1492 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 985 002345-24-6  
neryl isobutanoate



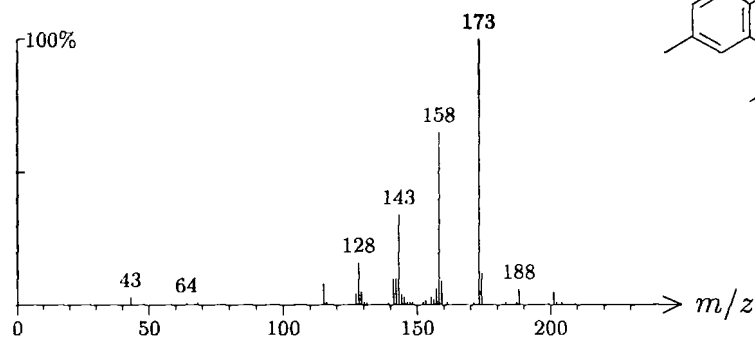
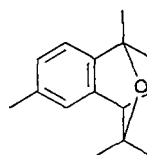
1492 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub> 210 1546 013360-61-7  
pentadec-1-ene



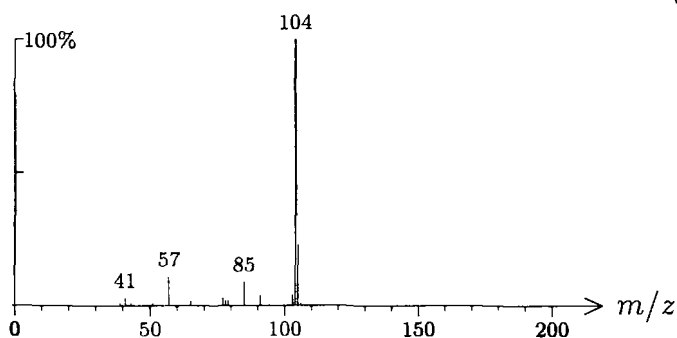
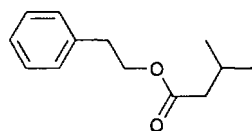
1492 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1582 028624-28-4  
selinene,  $\delta$ -



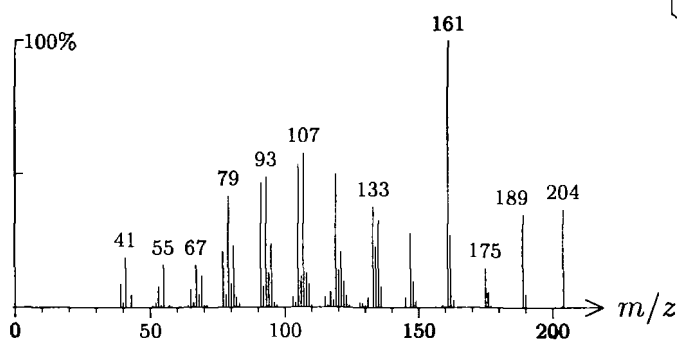
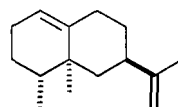
1493 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 232 533 143785-42-6  
calamenene, 10,11-epoxy-



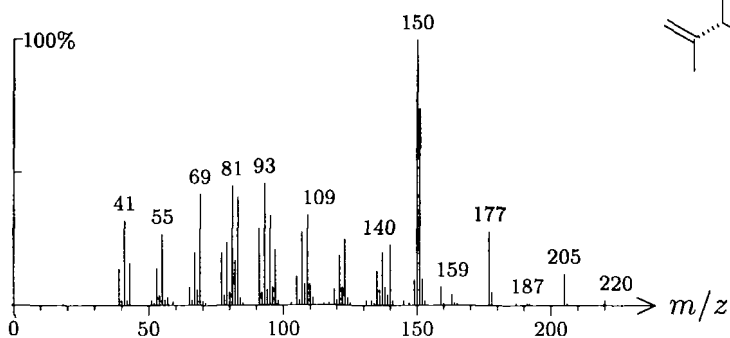
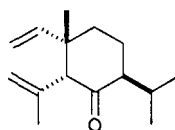
1493  $C_{13}H_{18}O_2$  206 178 000140-26-1  
phenylethyl 3-methylbutanoate, 2-



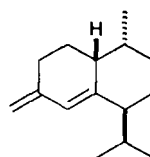
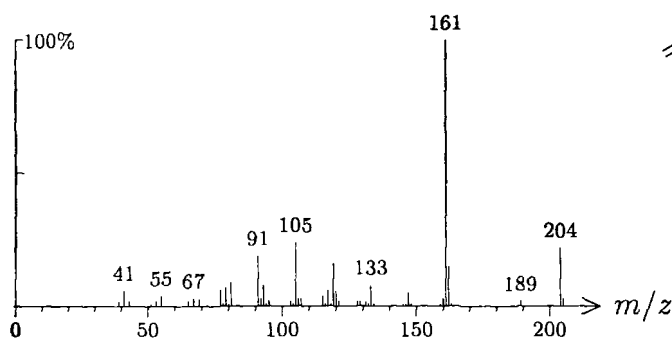
1494  $C_{15}H_{24}$  204 1180 004630-07-3  
valencene



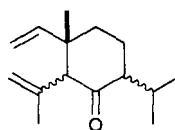
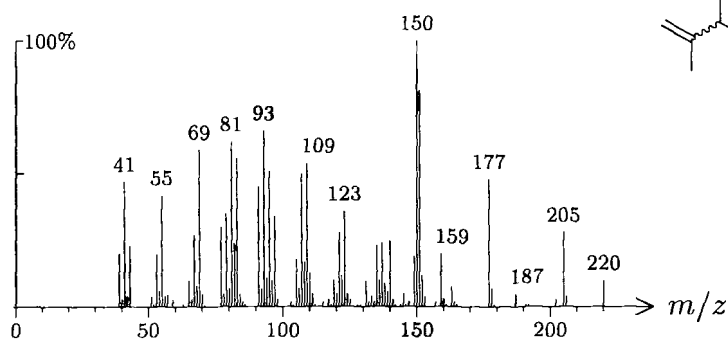
1494  $C_{15}H_{24}O$  220 890  
shyobunone, *epi*-



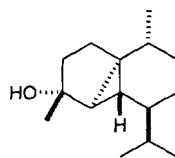
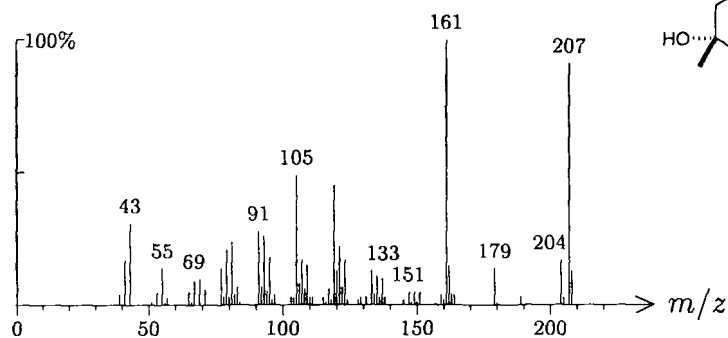
1494  $C_{15}H_{24}$  204 500  
bicylosesquiphllandrene



1495  $C_{15}H_{24}O$  220 891  
shyobunone epimer

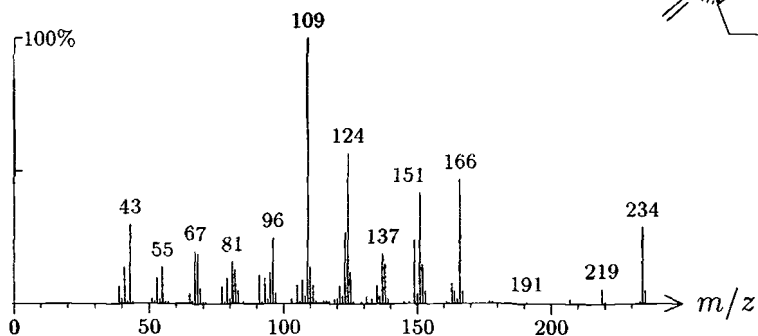
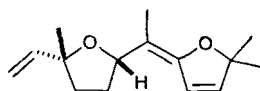


1495  $C_{15}H_{26}O$  222 676 038230-60-3  
cubebol, 4-*epi*-

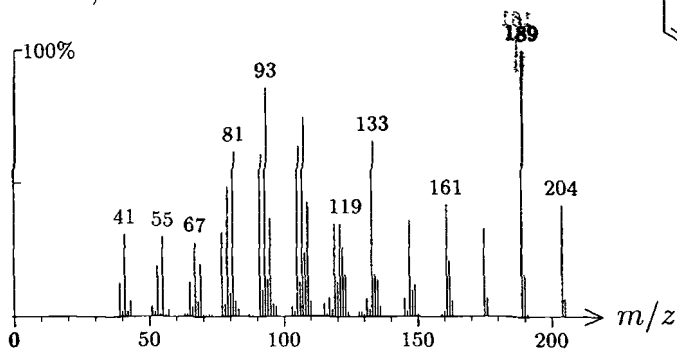
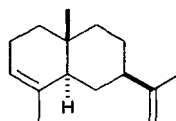


1495 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 1000 035470-57-6

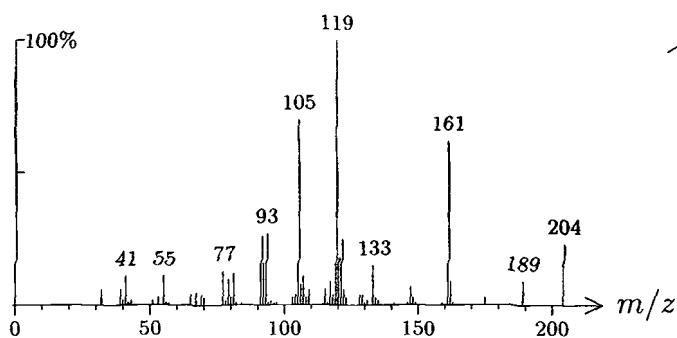
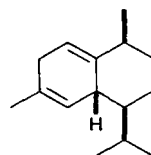
davana ether

1496 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 508 000473-13-2

selinene, α-

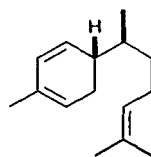
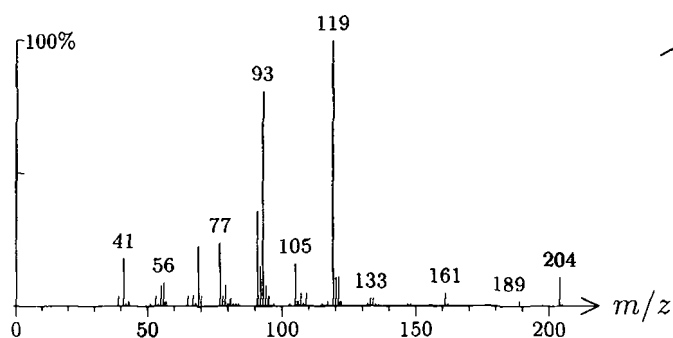
1496 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 809 029837-12-5

cadina-1,4-diene, cis-

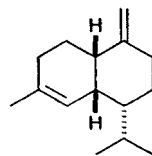
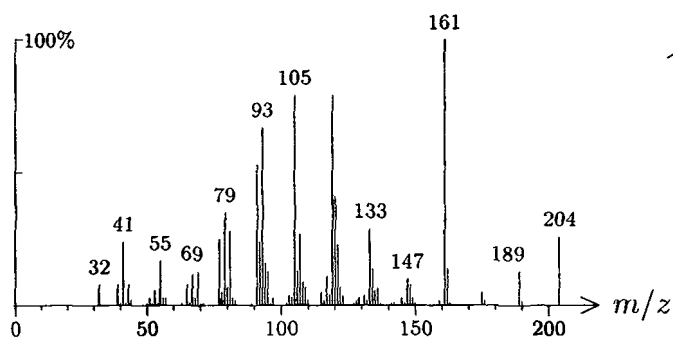




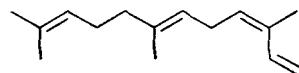
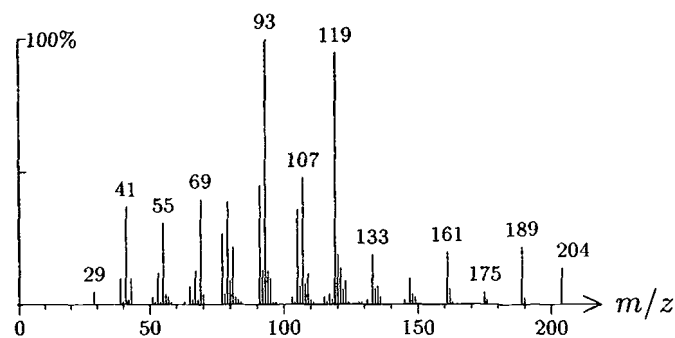
1496  $C_{15}H_{24}$  204 736 000495-60-3  
zingiberene,  $\alpha$ -



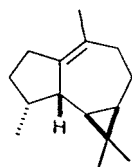
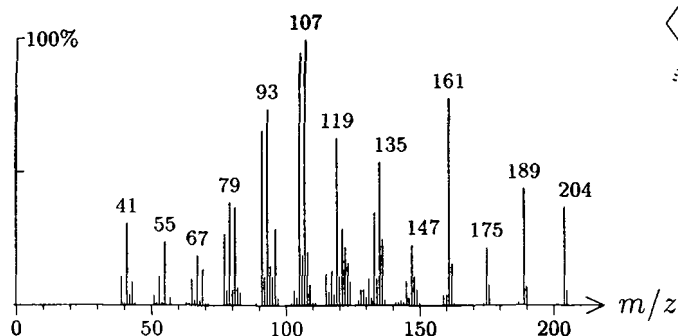
1496  $C_{15}H_{24}$  204 278 006980-46-7  
amorphene,  $\gamma$ -



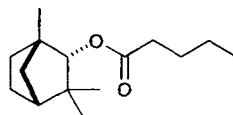
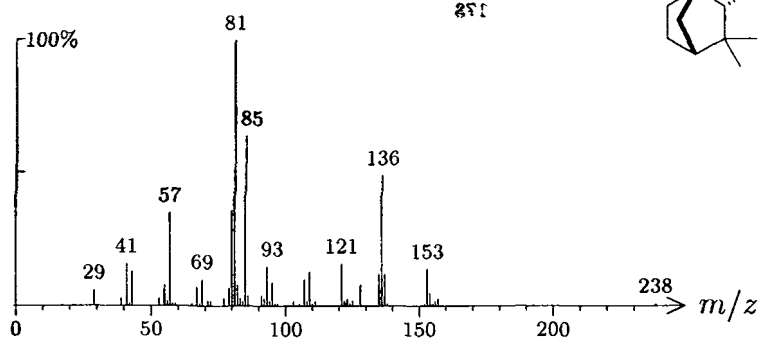
1496  $C_{15}H_{24}$  204 1032 026560-14-5  
farnesene. (Z,E)- $\alpha$ -



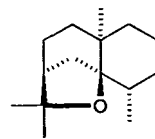
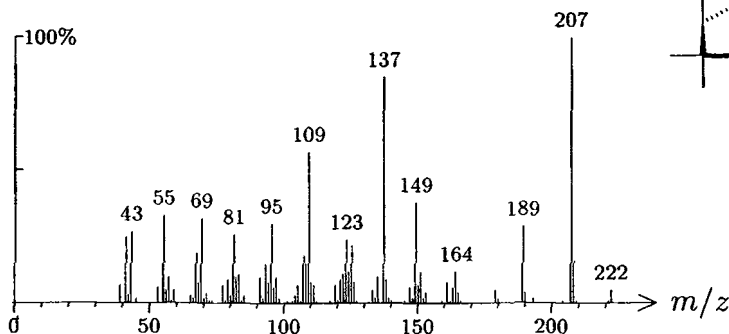
1496 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 863 021747-46-6  
ledene



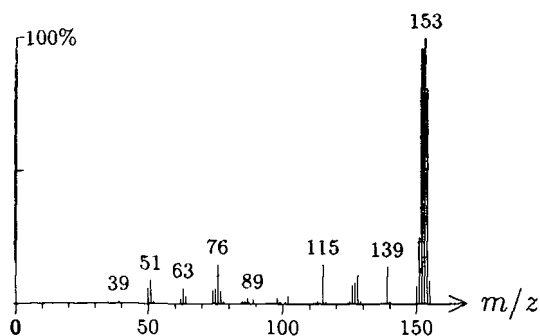
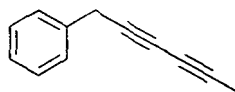
1497 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 1334 055538-61-9  
fenchyl pentanoate,  $\alpha$ -



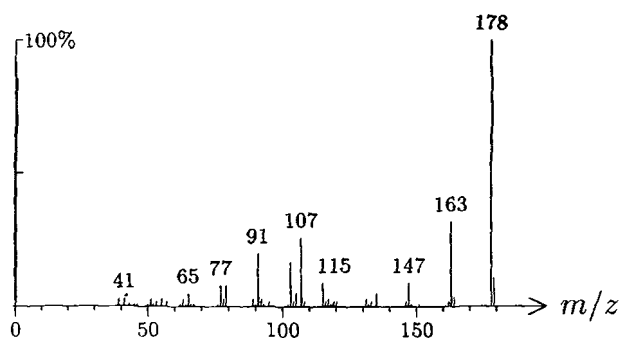
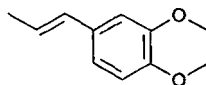
1497 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 216 005956-09-2  
agarofuran, dihydro- $\beta$ -



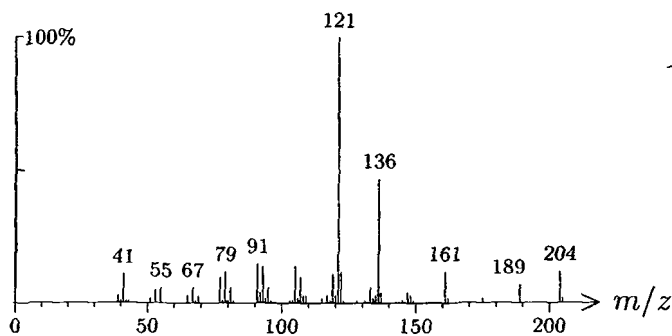
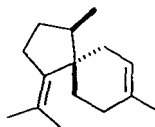
1498 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> 154 642 000520-74-1  
capillene



1498 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 178 83 006379-72-2  
methyl isoeugenol, (*E*)-



1498 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 13 028400-12-6  
alaskene, α- (=acoradiene, γ-)

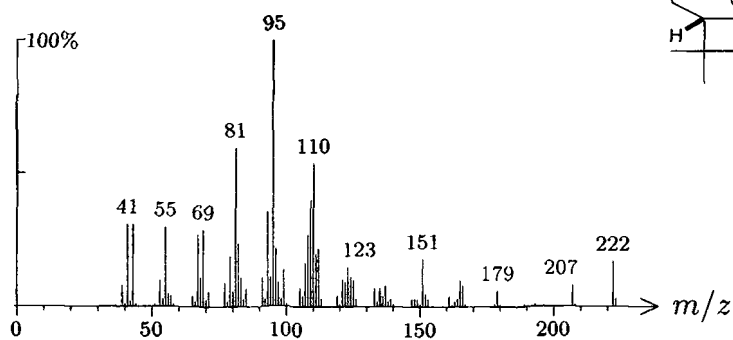
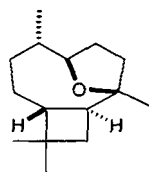


1498 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 853

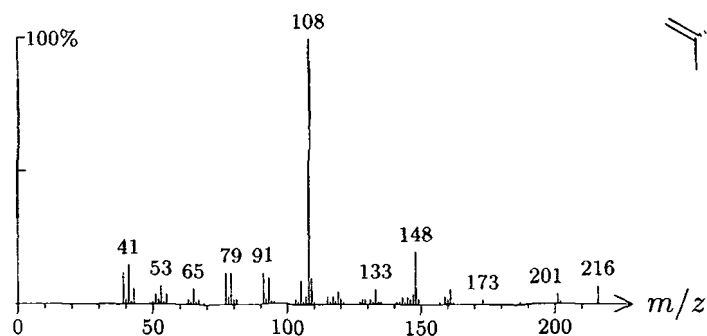
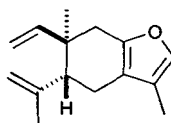
caryophyllane,

(1*R*,4*S*,5*S*,8*R*,9*S*)-

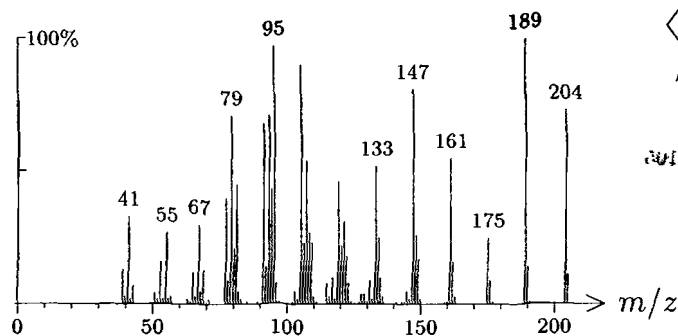
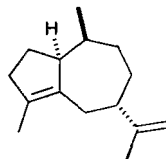
5β,8β-epoxy-,

1500 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O 216 1478 017910-09-7

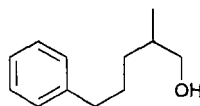
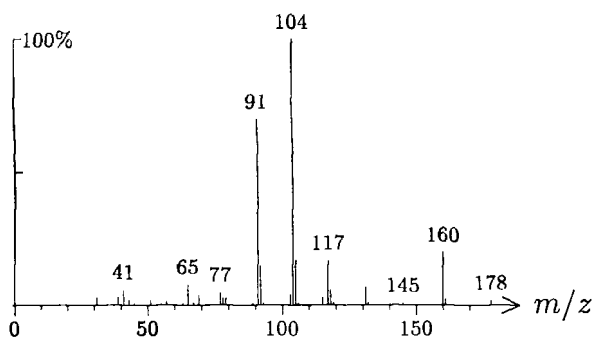
curzerene

1500 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 814 087745-31-1

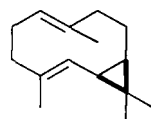
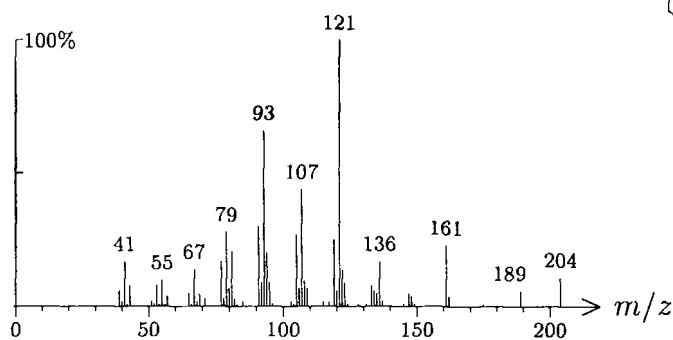
aciphyllene



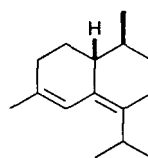
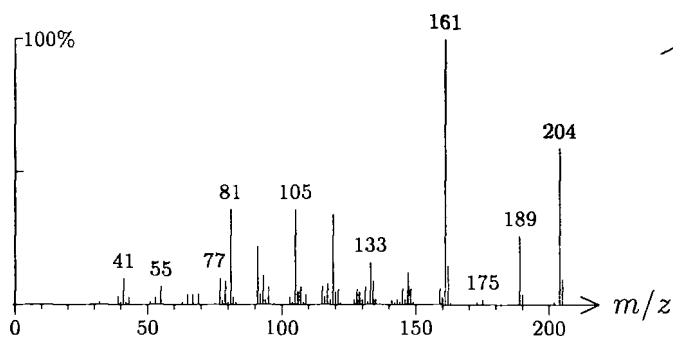
1500 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O 178 585 111850-00-1  
rosaphen



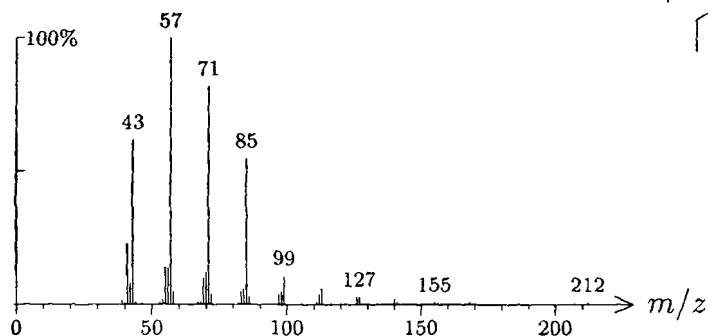
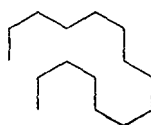
1500 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 364 024703-35-3  
bicyclogermacrene



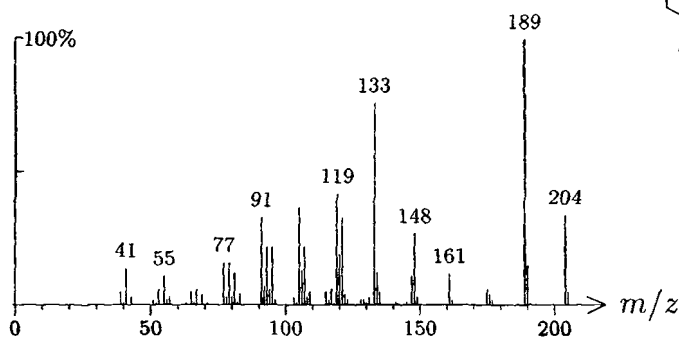
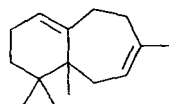
1500 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1154 041702-63-0  
zonarene, *epi*-



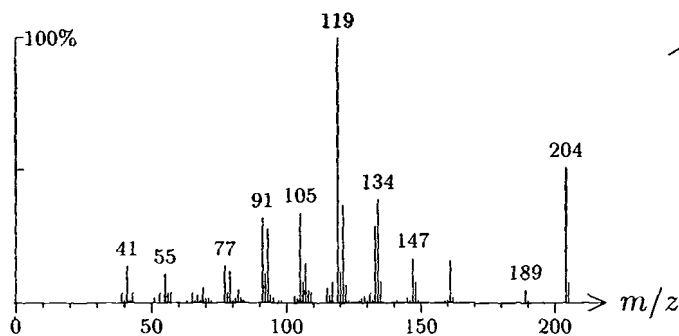
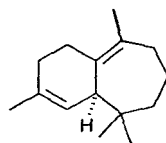
1500  $C_{15}H_{32}$  212 743 000629-62-9  
pentadecane, *n*-



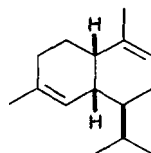
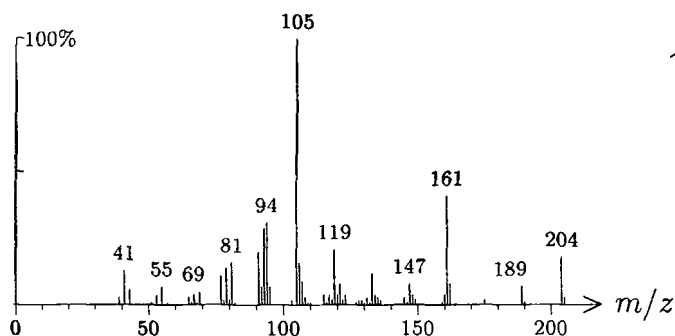
1501  $C_{15}H_{24}$  204 861  
pseudowiddrene



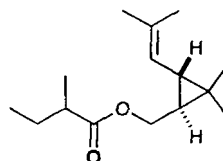
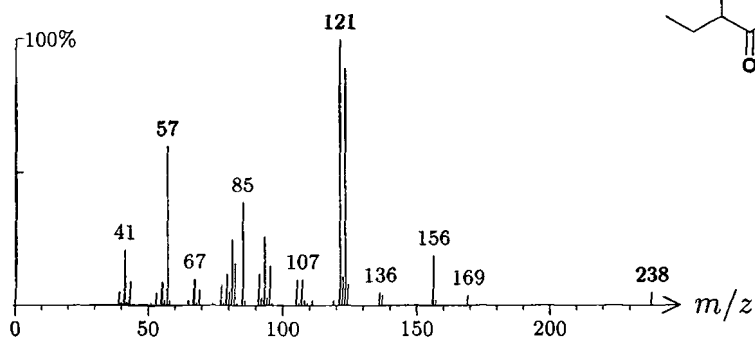
1501  $C_{15}H_{24}$  204 1006 001461-03-6  
himachalene,  $\beta$ -



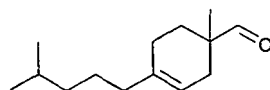
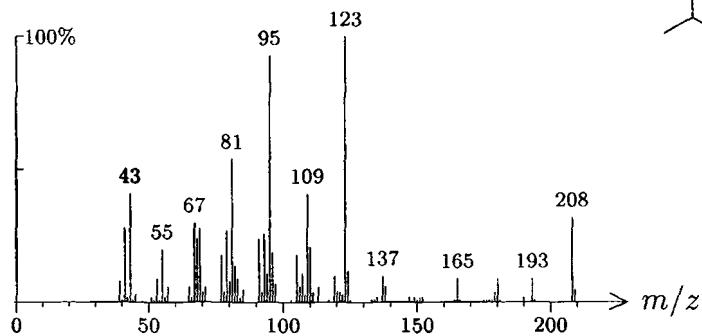
1502 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 267 031983-22-9  
muurolene,  $\alpha$ -



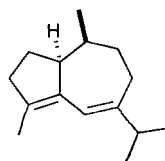
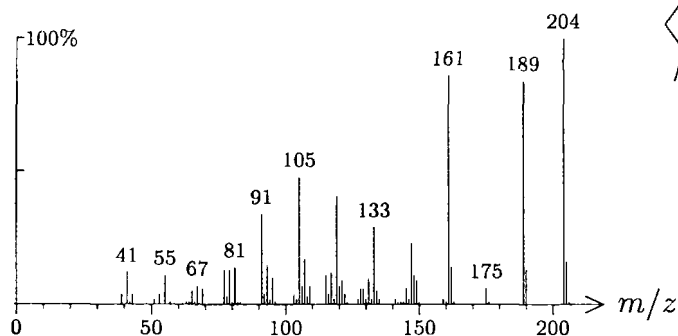
1502 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 914  
chrysanthemyl alcohol 2-methylbutanoate,  
*trans*-



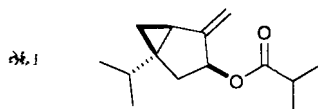
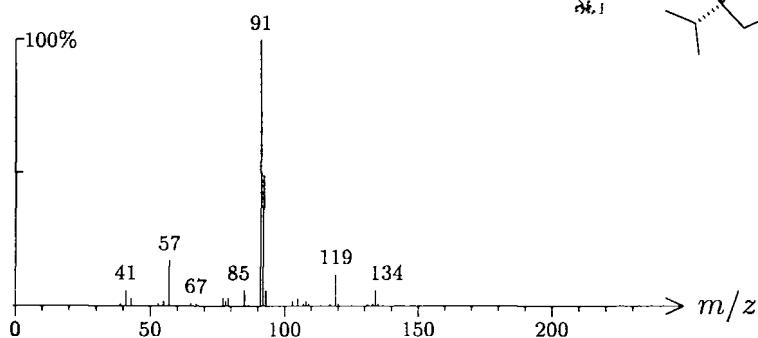
1502 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O 208 614 066327-54-6  
vernaldehyde



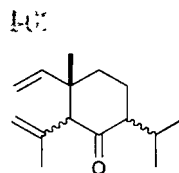
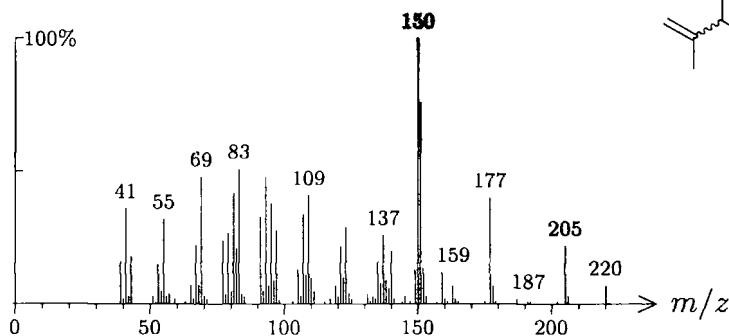
1503 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 858  
guaia-4,6-diene, *trans*-



1504 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 1302  
sabinyl 2-methylbutanoate, *trans*-

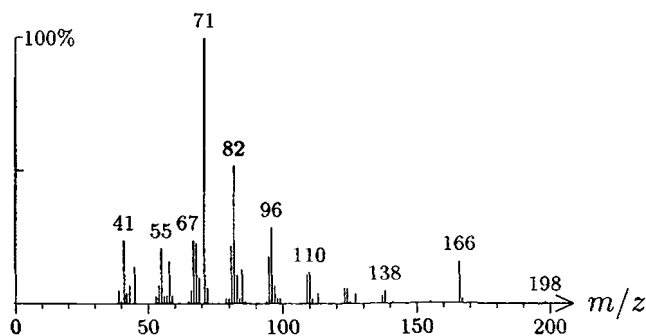
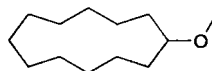


1505 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 889  
shyobunone (epimer)

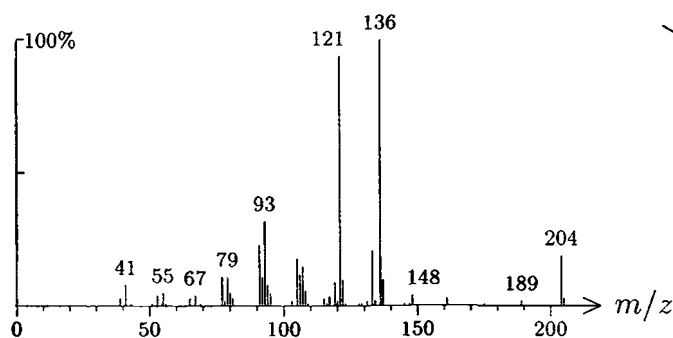
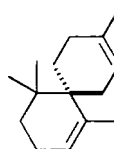




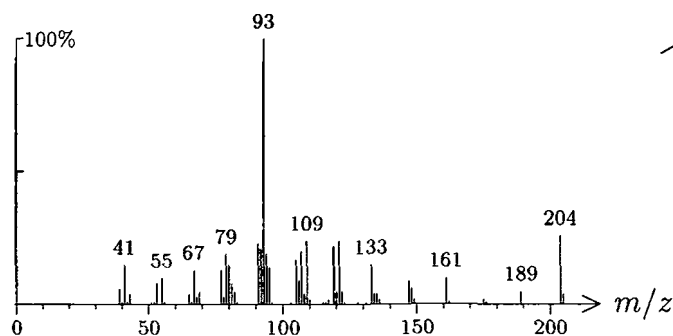
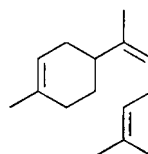
1505 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O 198 589 002986-54-1  
cyclododecyl methyl ether



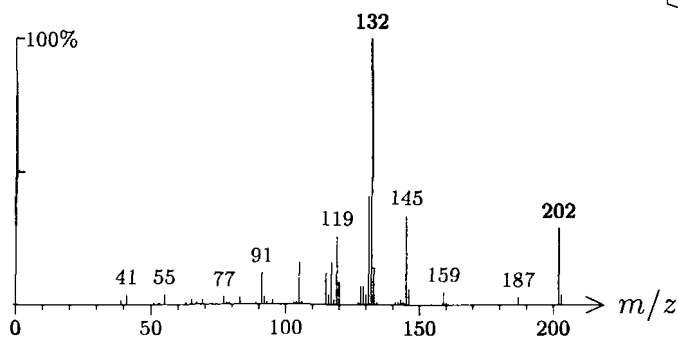
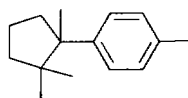
1506 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 860 019912-83-5  
chamigrene, α-



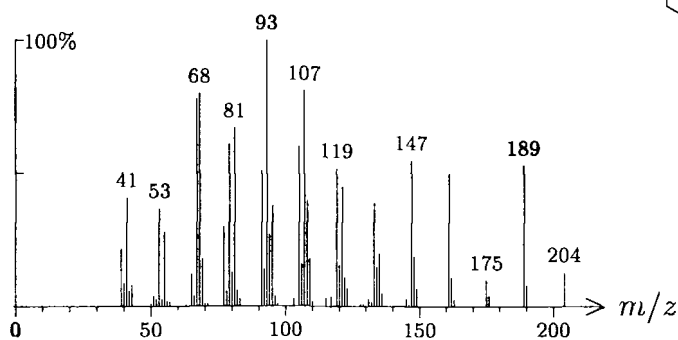
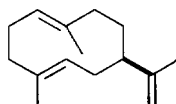
1506 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 782 070332-15-9  
bisabolene, (Z)-, α-



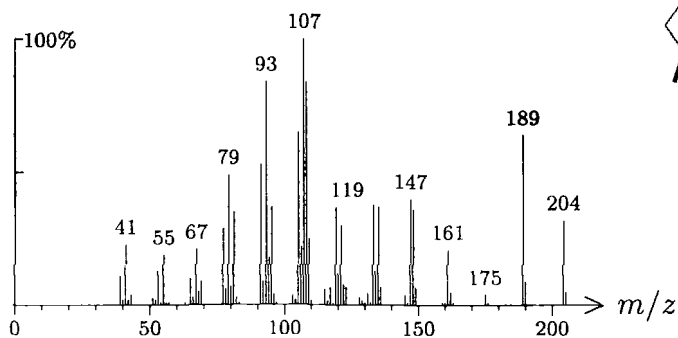
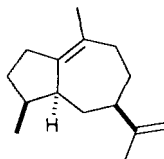
1507 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 718 016982-00-6  
cuparene



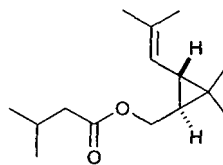
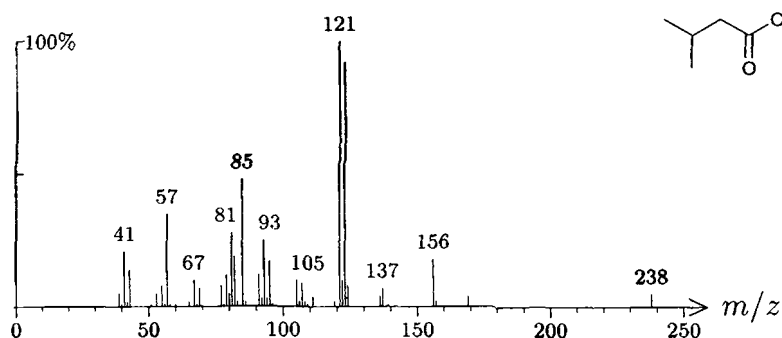
1507 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 635 028387-44-2  
germacrene A



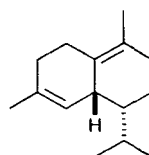
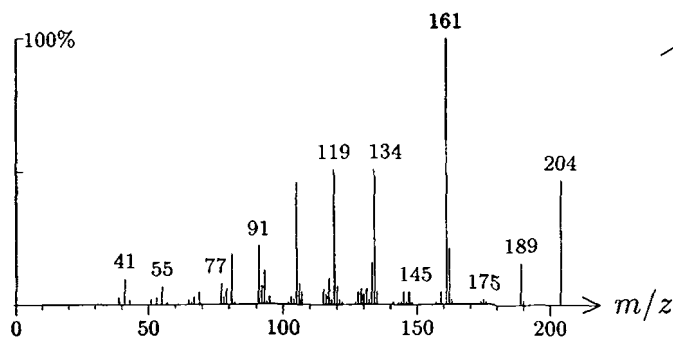
1508 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 870 003691-11-0  
bulnesene, α-



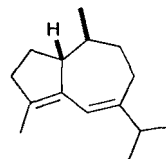
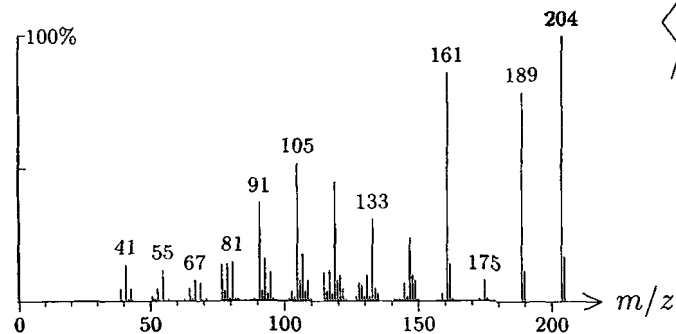
1508 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 915  
 chrysanthemyl alcohol 3-methylbutanoate,  
*trans*-



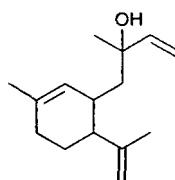
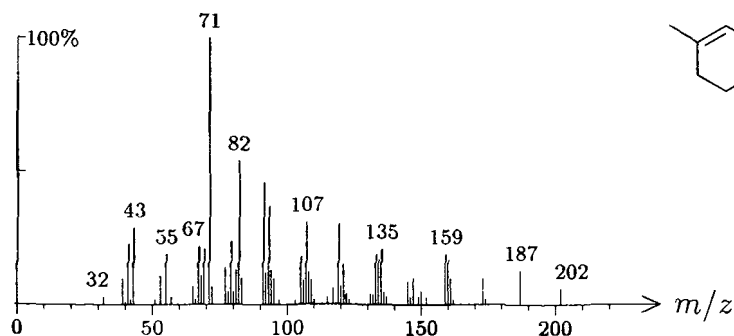
1509 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 734  
 amorphene,  $\delta$ -



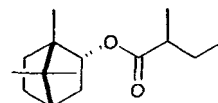
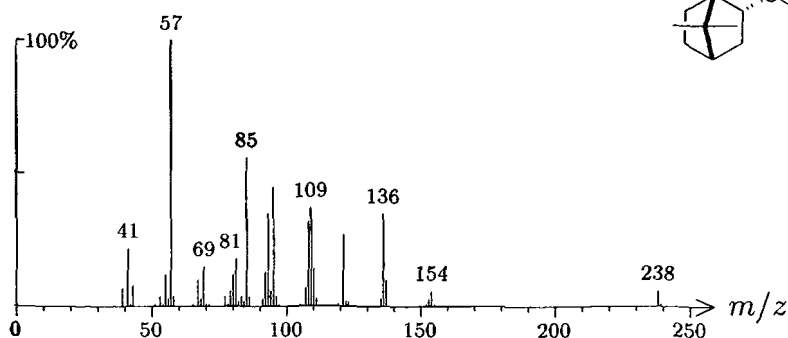
1509 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 859 072646-95-8  
 guaia-4,6-diene, *cis*-



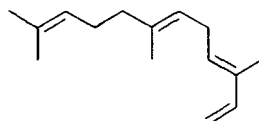
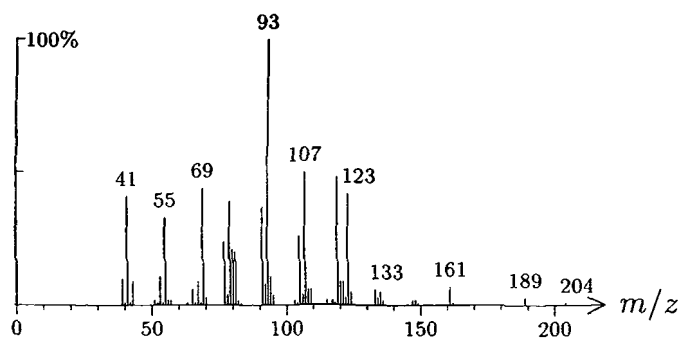
1510 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 936  
isohumbertiol (isomer)



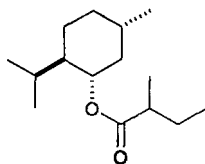
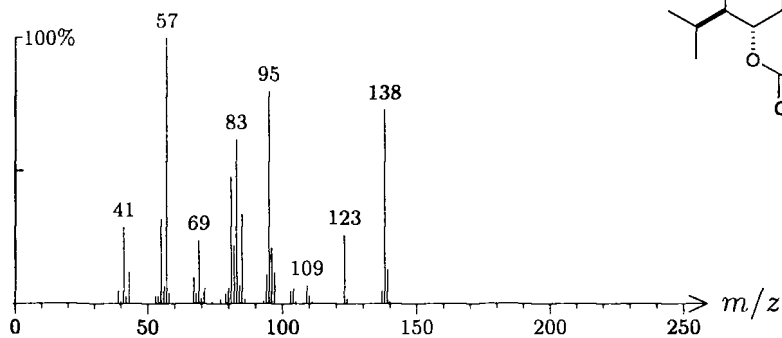
1510 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 182  
bornyl 2-methylbutanoate



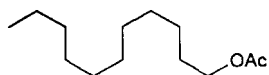
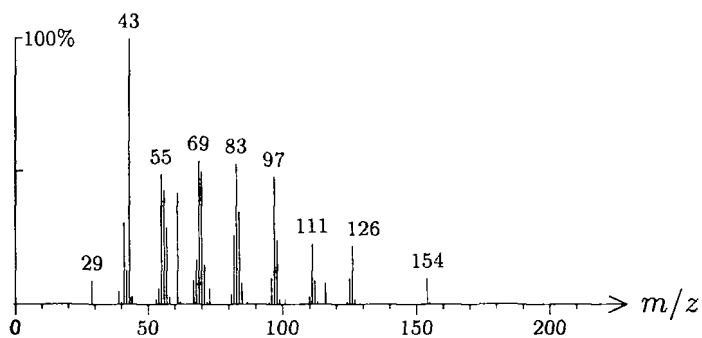
1510 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1132 000502-61-4  
farnesene, (E,E)- $\alpha$ -



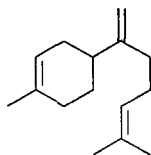
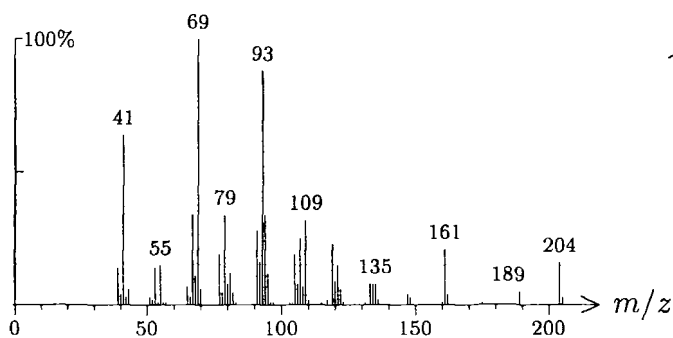
1510  $C_{15}H_{28}O_2$  240 185  
menthyl 2-methylbutanoate



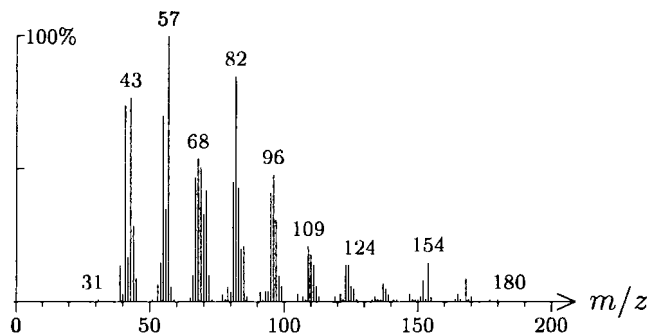
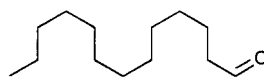
1511  $C_{13}H_{26}O_2$  214 1224  
undecyl acetate, *n*-



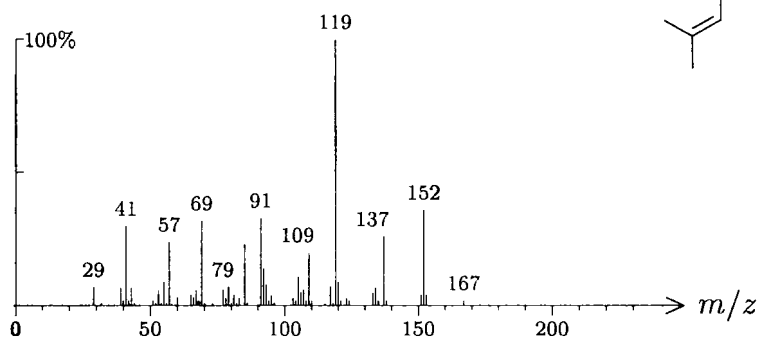
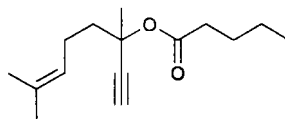
1511  $C_{15}H_{24}$  204 14 000495-61-4  
bisabolene,  $\beta$ -



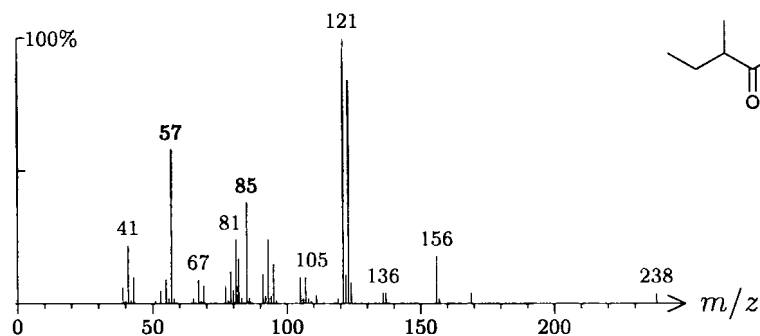
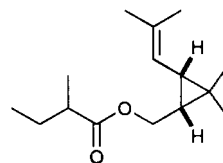
1511 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O 198 790 010486-19-8  
tridecanal



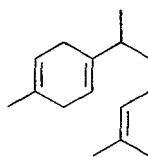
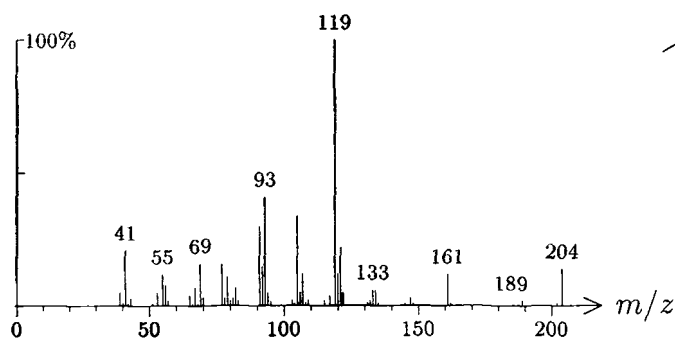
1512 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 1335  
linalyl pentanoate, dehydro-



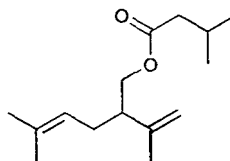
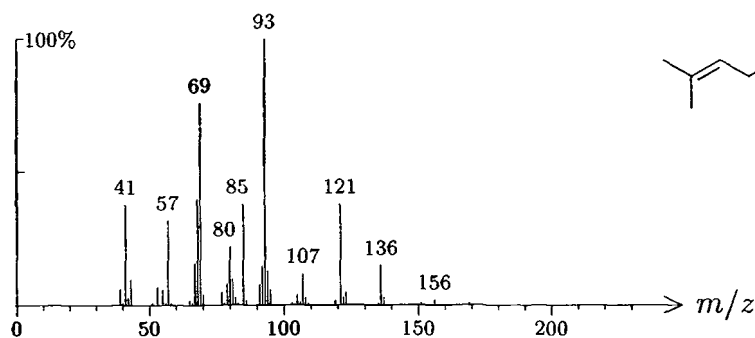
1512 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 916  
chrysanthemyl alcohol 2-methylbutanoate, *cis*-



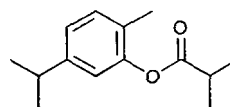
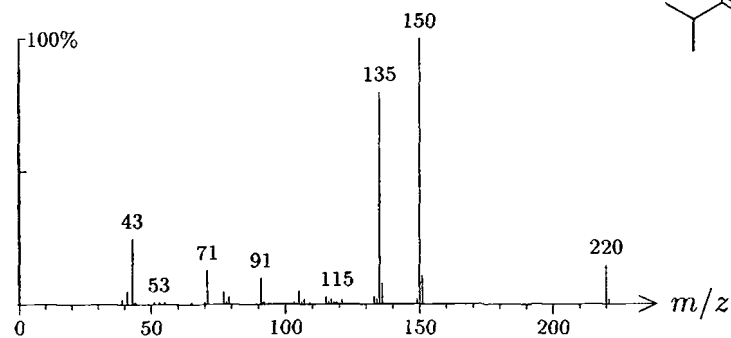
1513  $C_{15}H_{24}$  204 737 028976-67-2  
 curcumene,  $\beta$ -



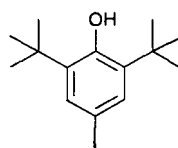
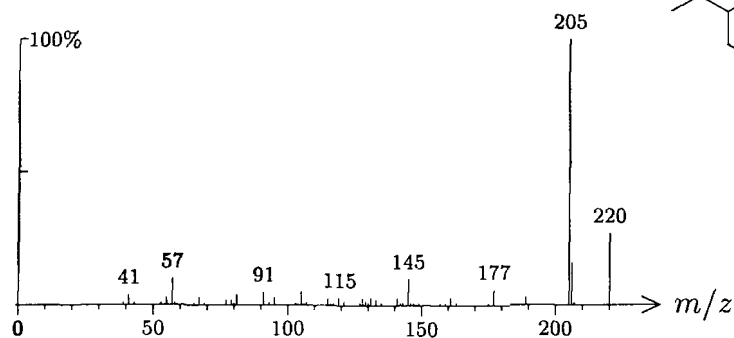
1513  $C_{15}H_{26}O_2$  238 441  
 lavandulyl 3-methylbutanoate



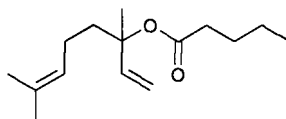
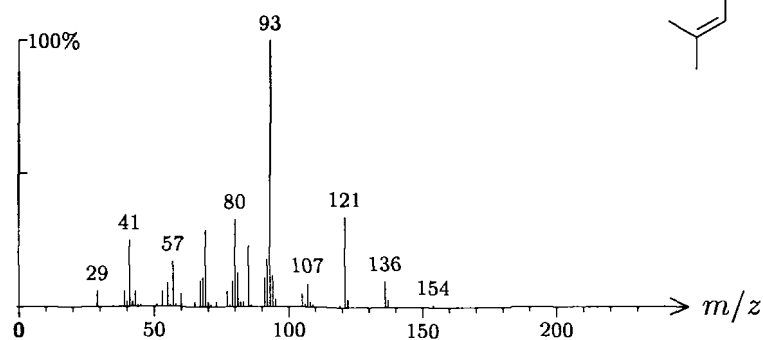
1514  $C_{14}H_{20}O_2$  220 1320  
 carvacrol isobutanoate



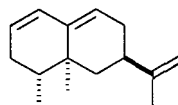
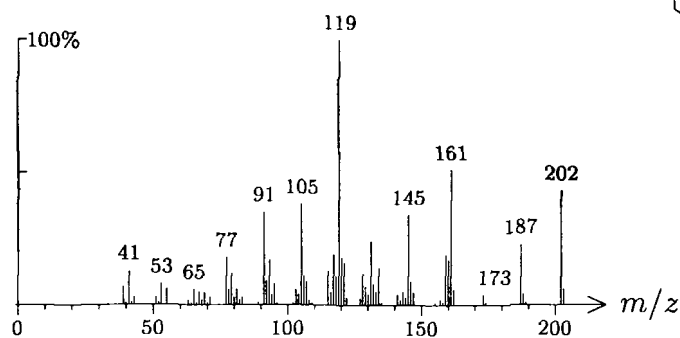
1514 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 623 000128-37-0  
ionol



1514 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 1336 010471-96-2  
linalyl pentanoate

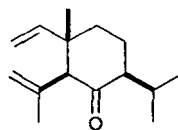
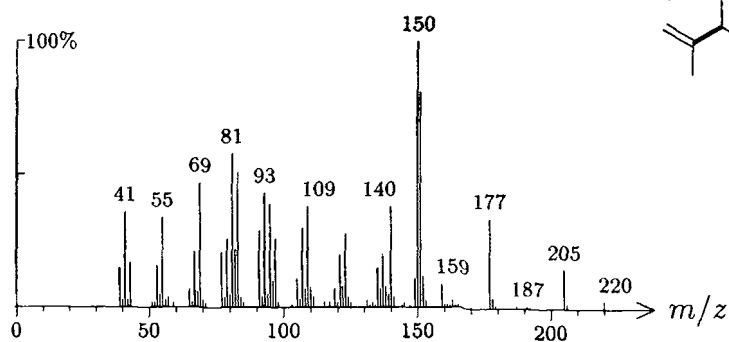


1515 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 1584 005090-61-9  
nootkatene

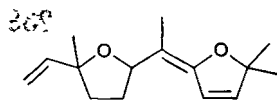
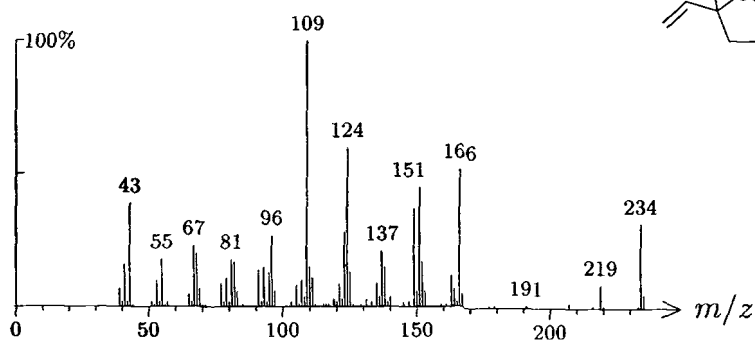




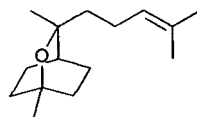
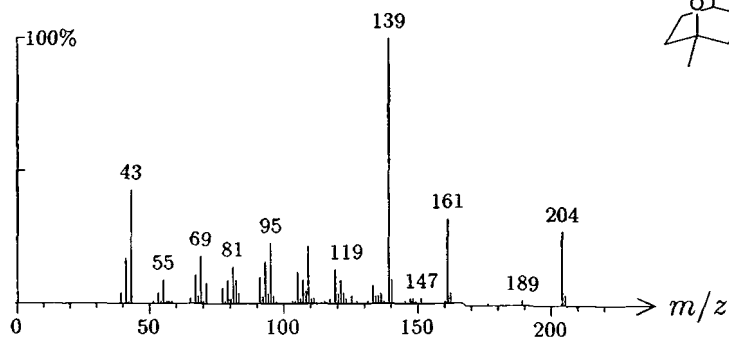
1515 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 888  
shyobunone



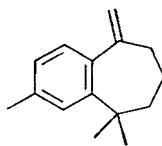
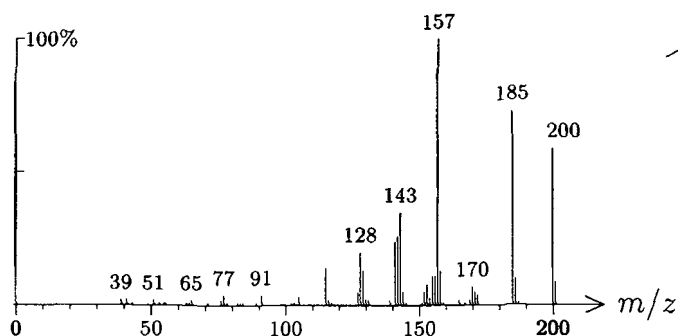
1515 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 1001  
davana ether (isomer 1)



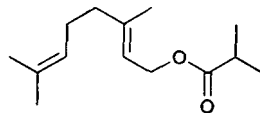
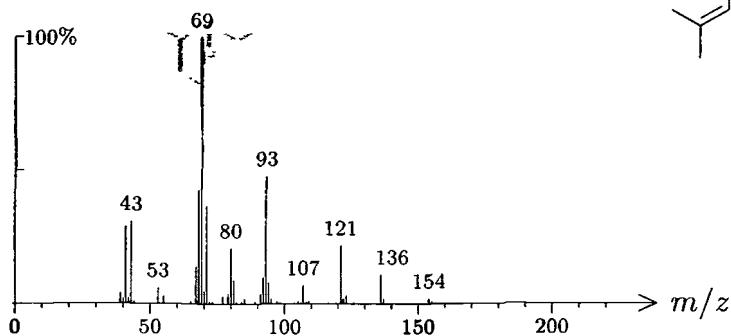
1515 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 534 009031-02-5  
sesquicineol



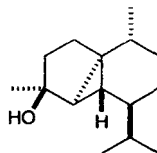
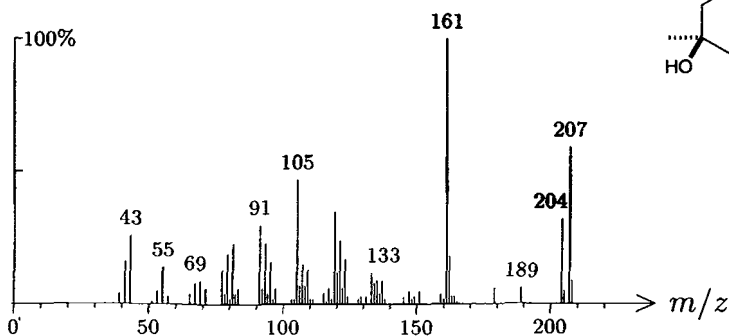
1515 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> 200 760 078204-62-3  
himachalene,  $\alpha$ -dehydro-ar-



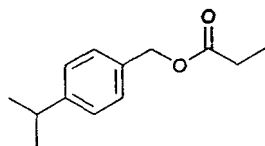
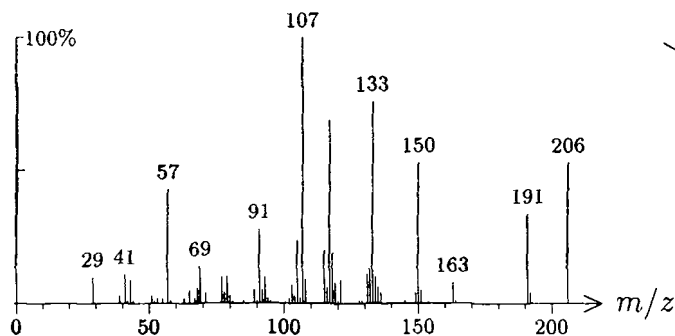
1515 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 217 002345-26-8  
geranyl isobutanoate



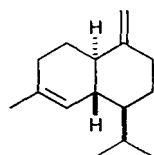
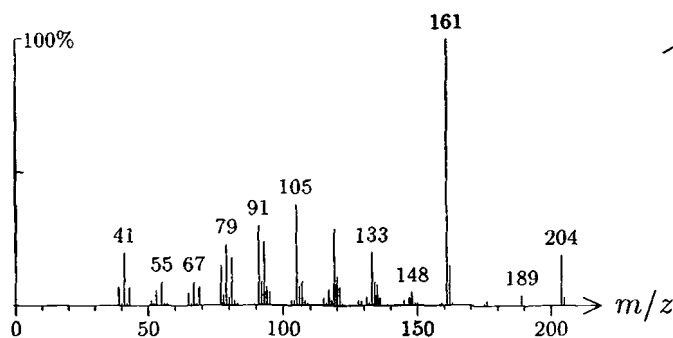
1516 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 677 023445-02-5  
cubebol



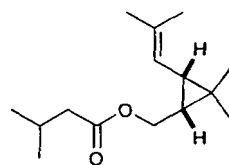
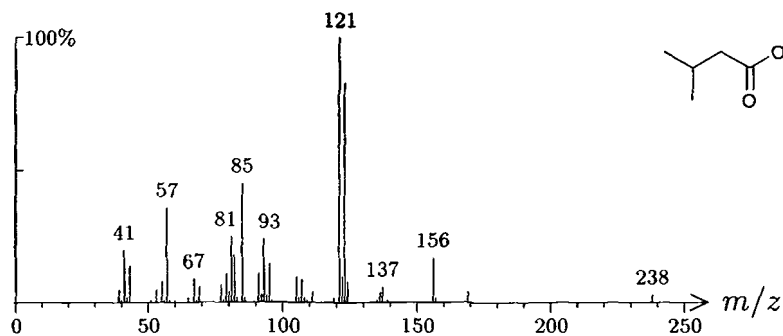
1516  $C_{13}H_{18}O_2$  206 1449  
cumin alcohol propionate



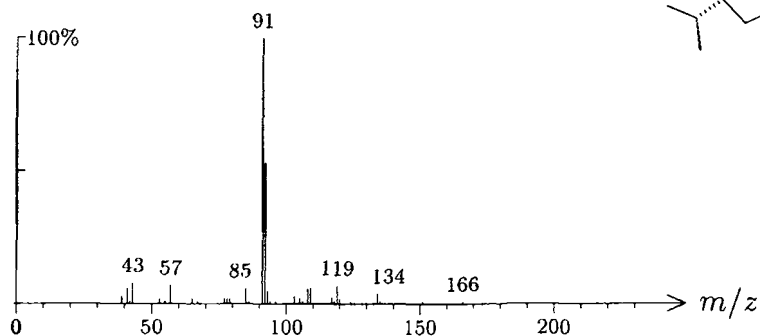
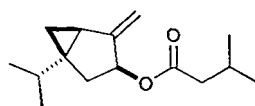
1517  $C_{15}H_{24}$  204 6 039029-41-9  
cadinene,  $\gamma$ -



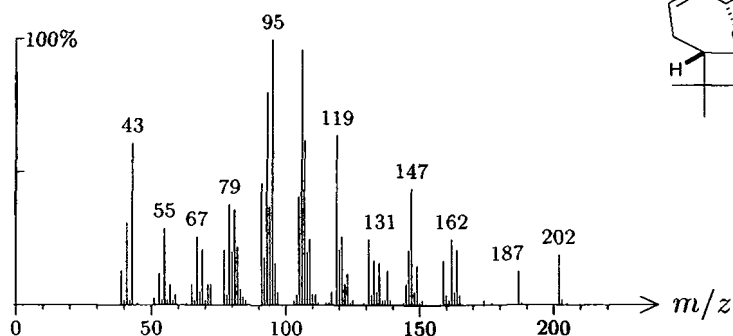
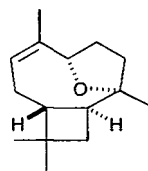
1517  $C_{15}H_{26}O_2$  238 917  
chrysanthemyl alcohol 3-methylbutanoate, *cis*-



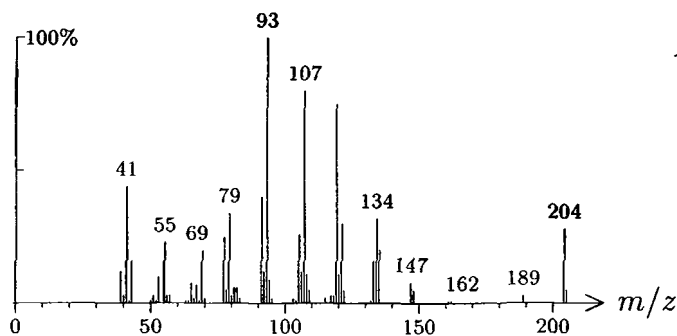
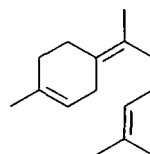
1517 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 756  
sabinyl 3-methylbutanoate, *trans*-



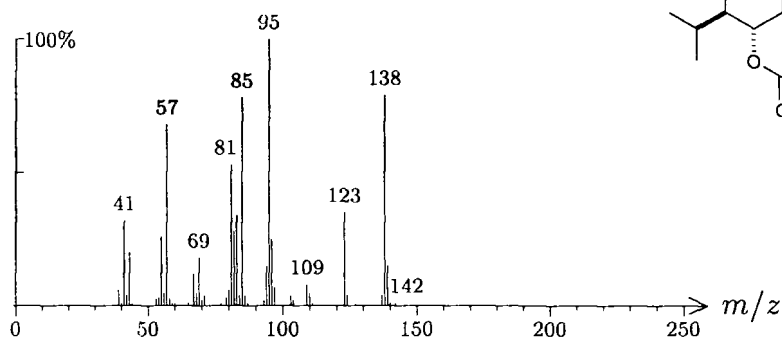
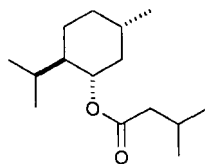
1518 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 417  
caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-,  $\Delta^{2,3}$ -



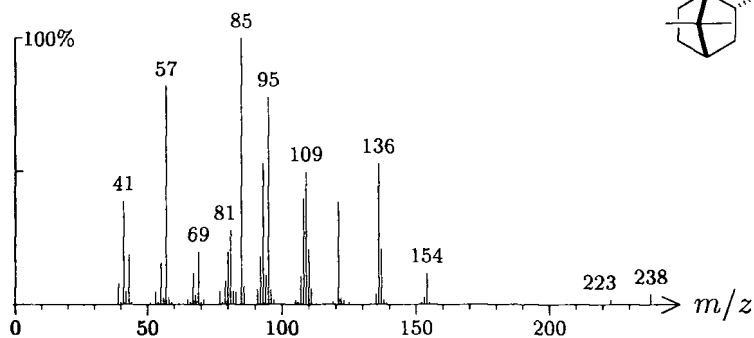
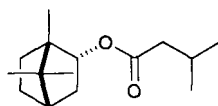
1518 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 17 013062-00-5  
bisabolene, (*Z*)- $\gamma$ -



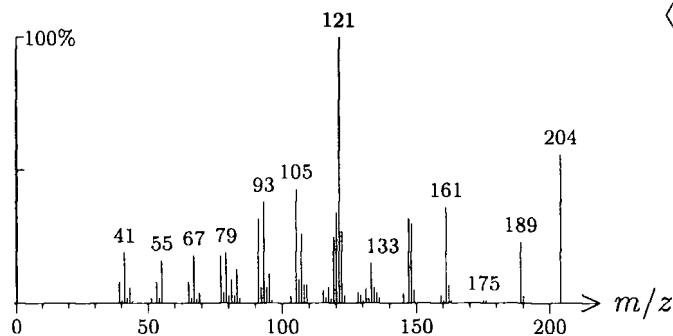
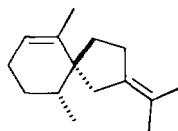
1518 C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 240 184 016409-46-4  
menthyl 3-methylbutanoate



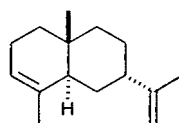
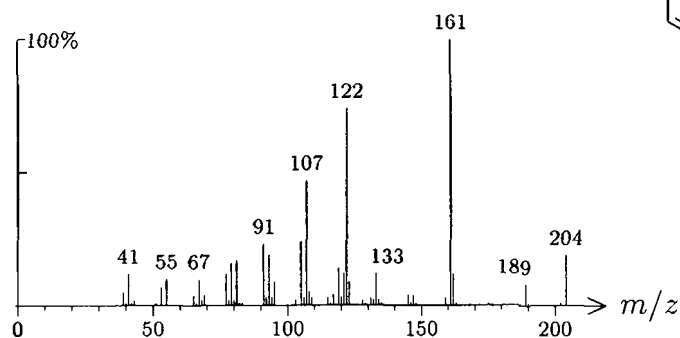
1519 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 181 000076-50-6  
bornyl 3-methylbutanoate



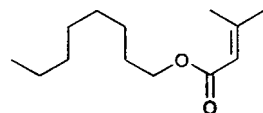
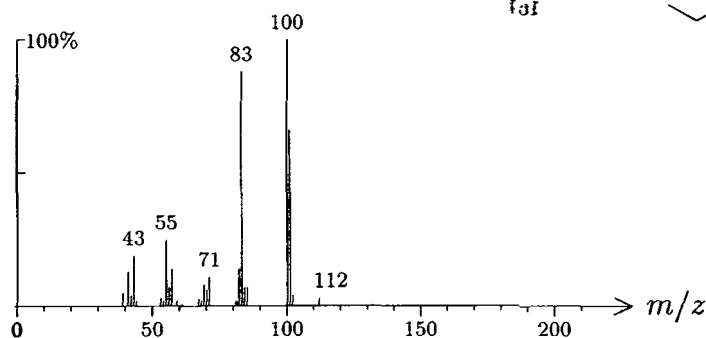
1519 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1585  
spirovetiva-1(10),7(11)-diene



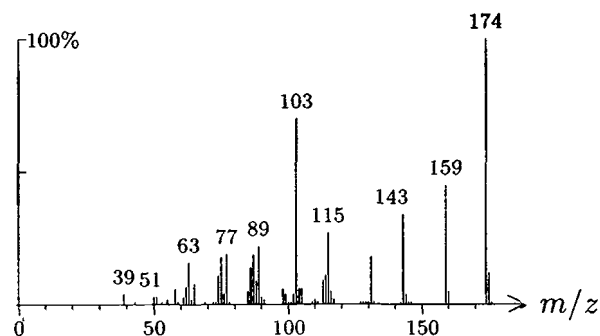
1520 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 544 123123-37-5  
selinene, 7-*epi*- $\alpha$ -



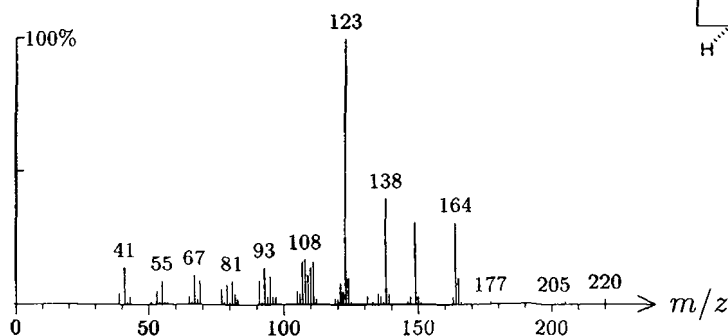
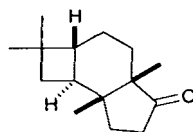
1520 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 212 1560 056500-47-1  
octyl senecioate, *n*-



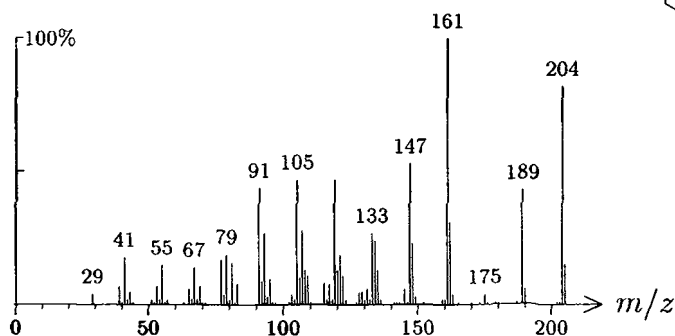
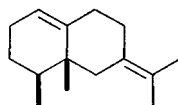
1521 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 174 1116  
matricaria ester isomer



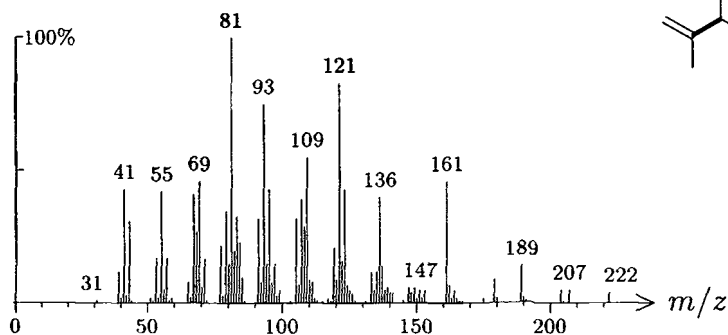
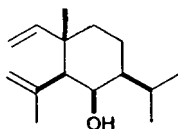
1522 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 841 090695-37-7  
 caryophyllan-5-one, 4,8-cyclo-, (1*R*,4*S*,8*R*,9*S*-)



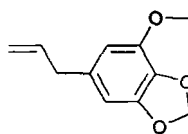
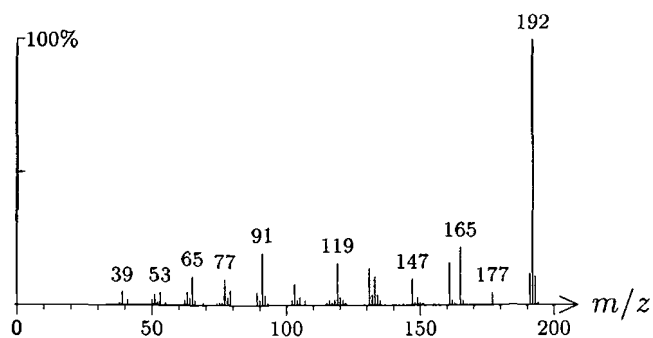
1522 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1033 054911-12-5  
 eremophila-1(10),7(11)-diene



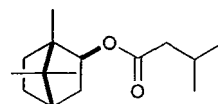
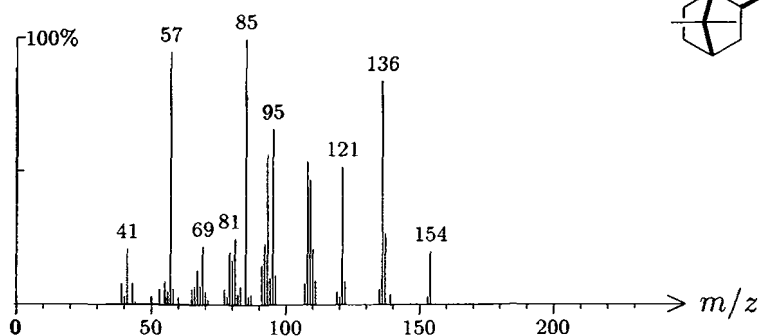
1523 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 892 035712-45-8  
 shyobunol



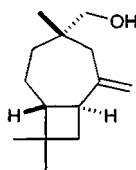
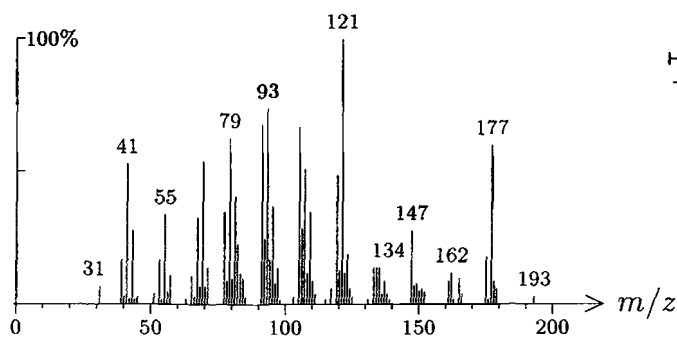
1523 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> 192 525 000607-91-0  
myristicin



1523 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 237 007779-73-9  
bornyl 3-methylbutanoate, *iso*-

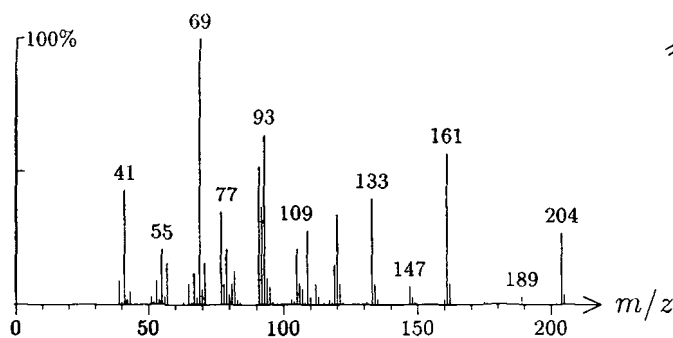
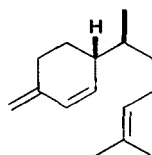


1523 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O 208 1197  
birkenol

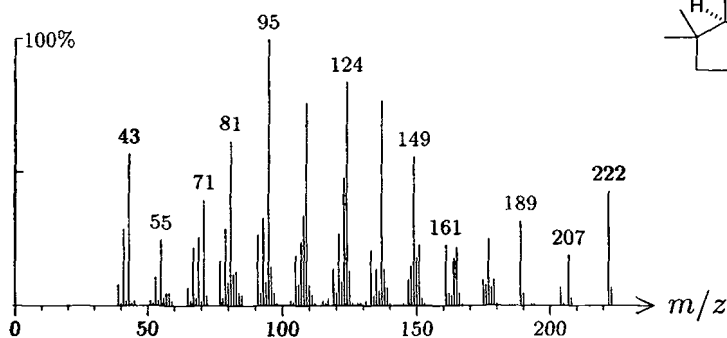
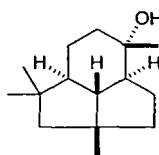




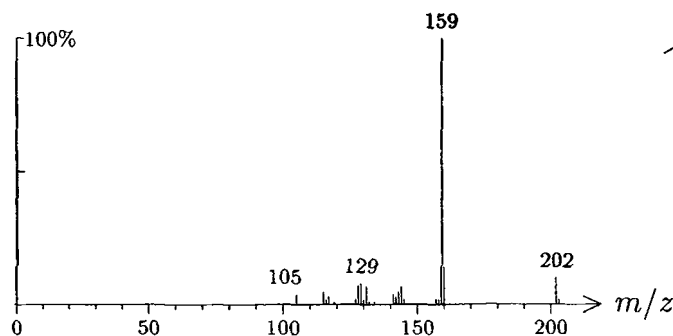
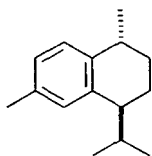
1524 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1048 020307-83-9  
 sesquiphellandrene,  $\beta$ -



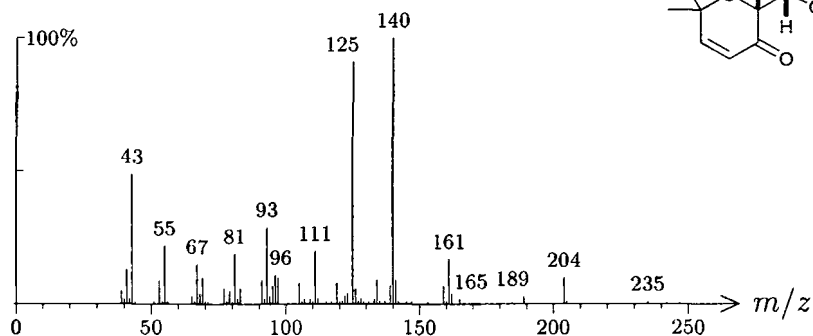
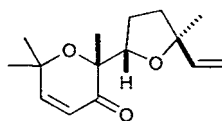
1524 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1024  
 presilphiperfolan-9 $\alpha$ -ol



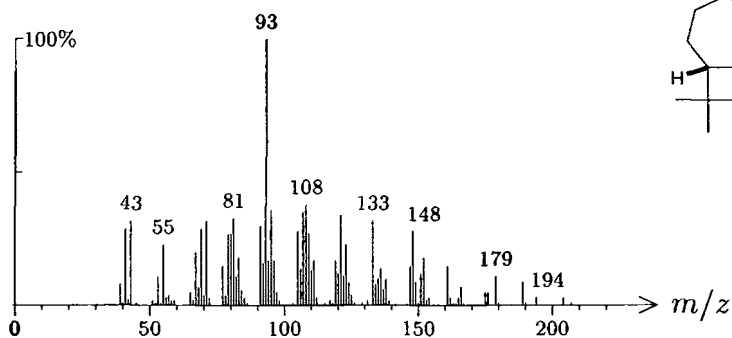
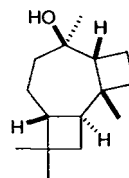
1524 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 802 073209-42-4  
 calamenene, *trans*-



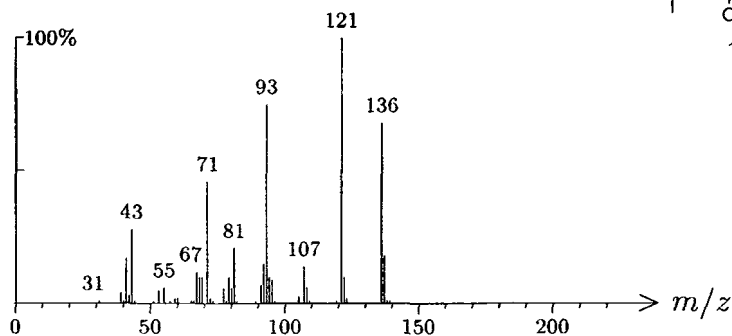
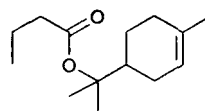
1526 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 250 942 115403-98-0  
artedouglasia oxide C



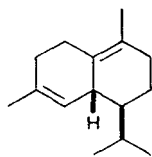
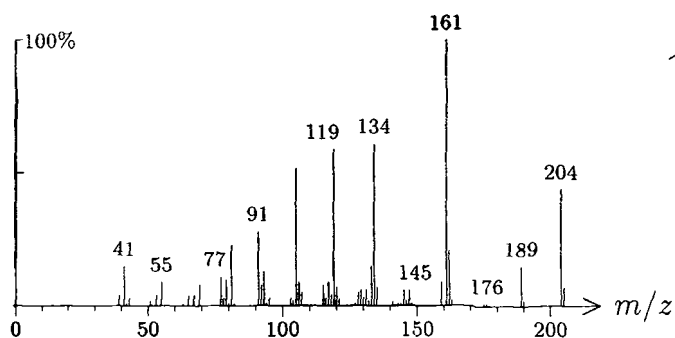
1526 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 287 131830-35-8  
korajol, *iso*-



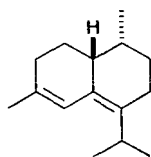
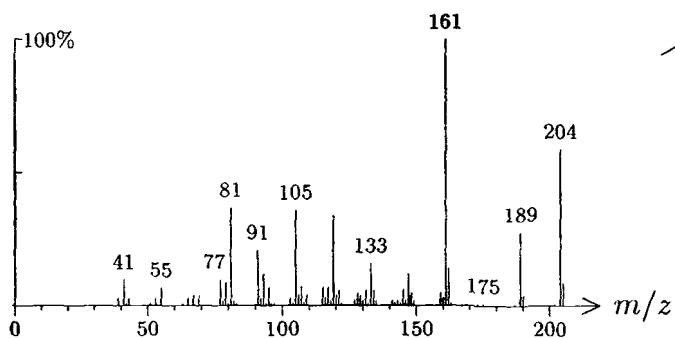
1526 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 157  
terpineol butanoate,  $\alpha$ -



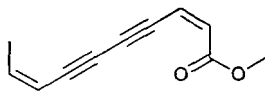
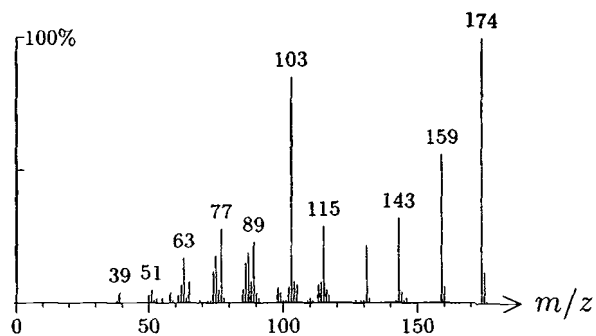
1527 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 260 000483-76-1  
cadinene,  $\delta$ -



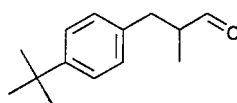
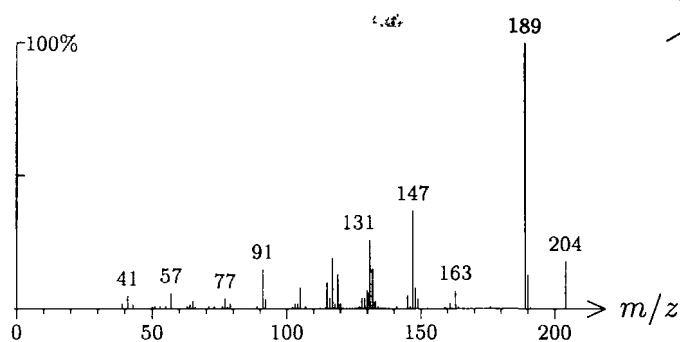
1528 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 1151 041929-05-9  
zonarene



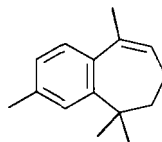
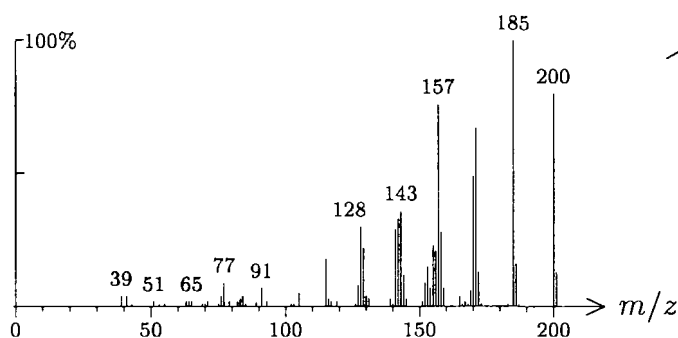
1528 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 174 1115  
matricaria ester (2Z,8Z)-



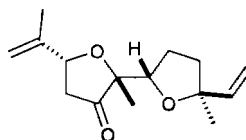
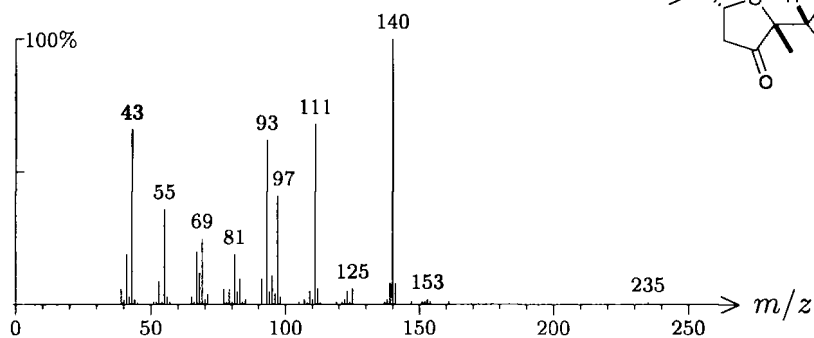
1528 C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O 204 561 000080-54-6  
lilial



1529 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> 200 761 051766-65-5  
himachalene,  $\gamma$ -dehydro-ar-

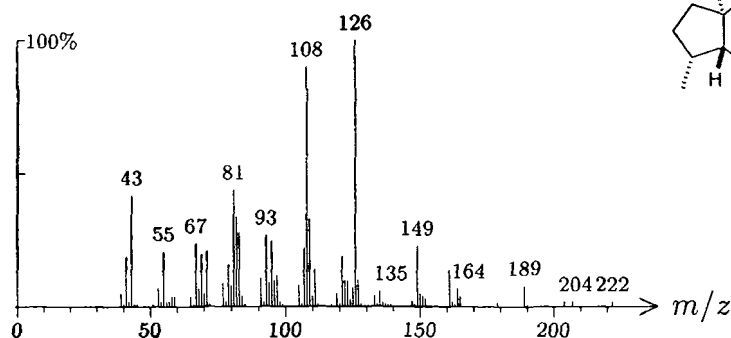
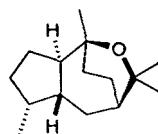


1529 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 250 943 199115-09-8  
laciniata furanone G

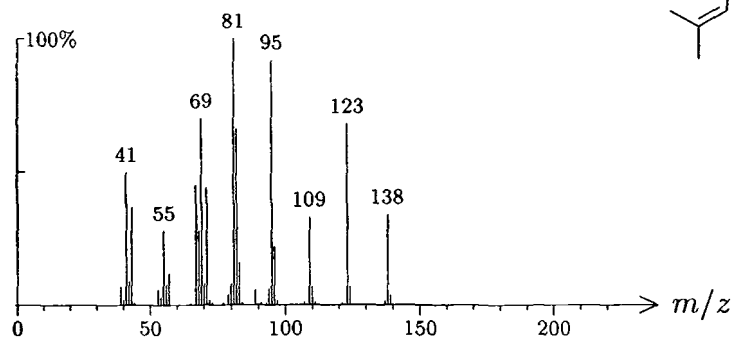
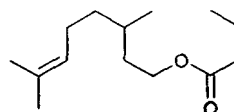


1530 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 502 003321-66-2

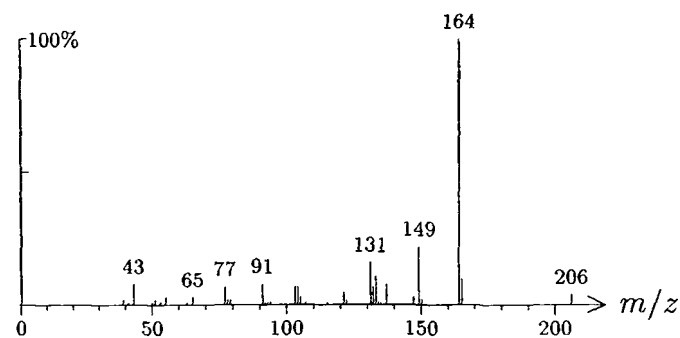
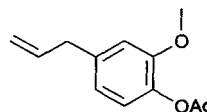
kessane

1530 C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 226 158 000141-16-2

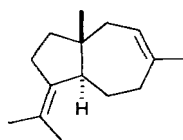
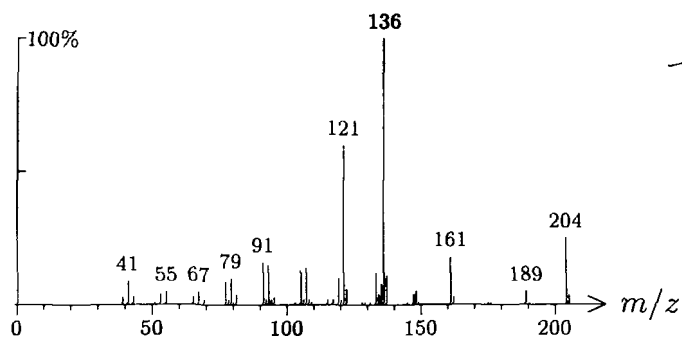
citronellyl butanoate

1530 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 206 104 000093-28-7

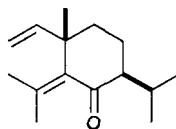
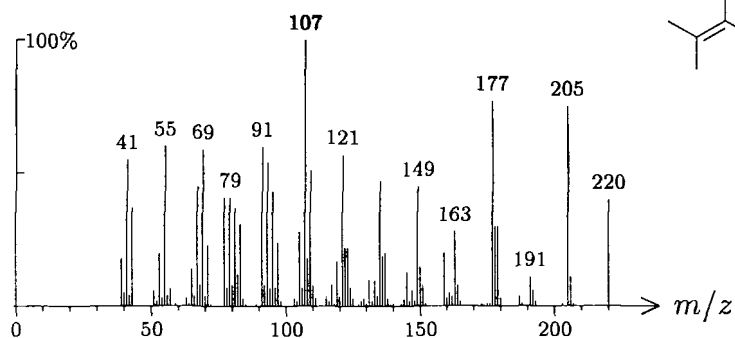
eugenol acetate



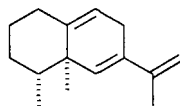
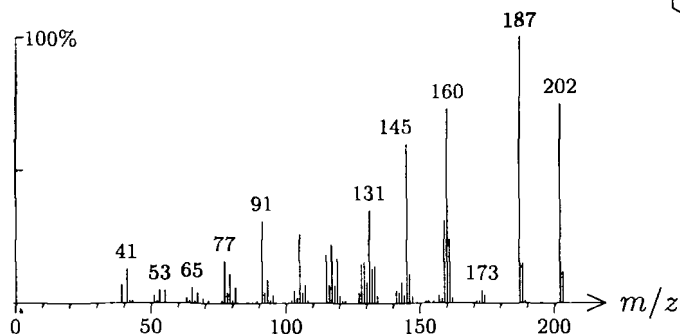
1530 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 792  
dauca-4(11),8-diene, *trans*-



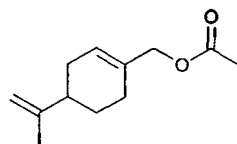
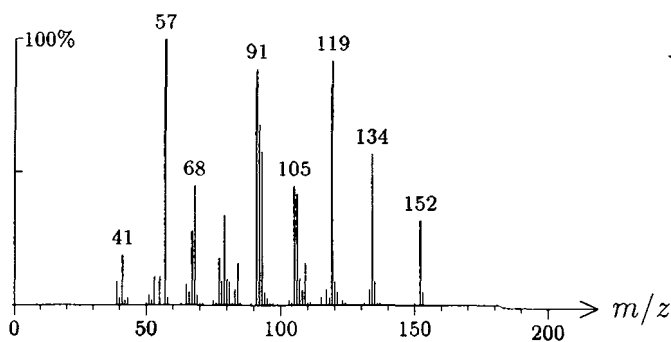
1531 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 511 021698-46-4  
shyobunone, *iso*-



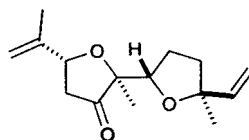
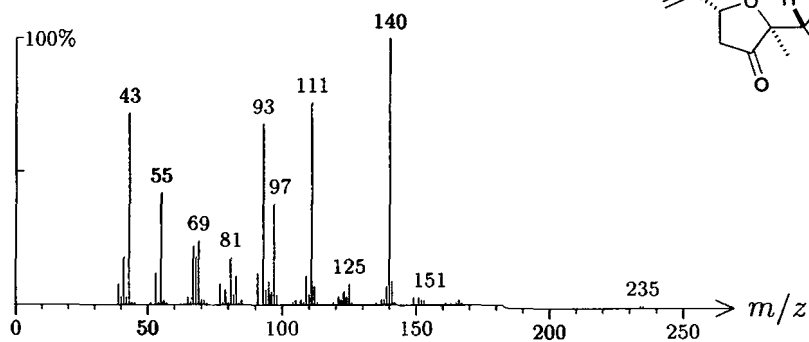
1531 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 1586 028908-26-1  
vetivenene,  $\gamma$ -



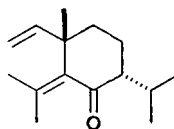
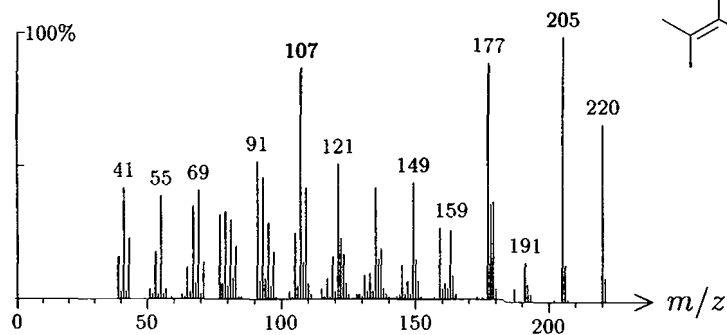
1532 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 208 121  
perilla alcohol, propionate



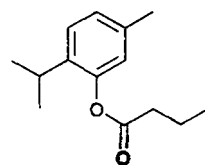
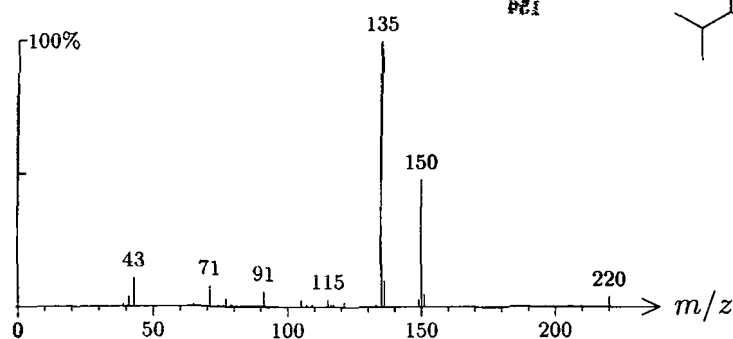
1532 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 250 944 148709-42-6  
laciniata furanone F



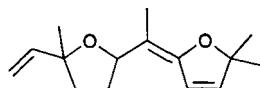
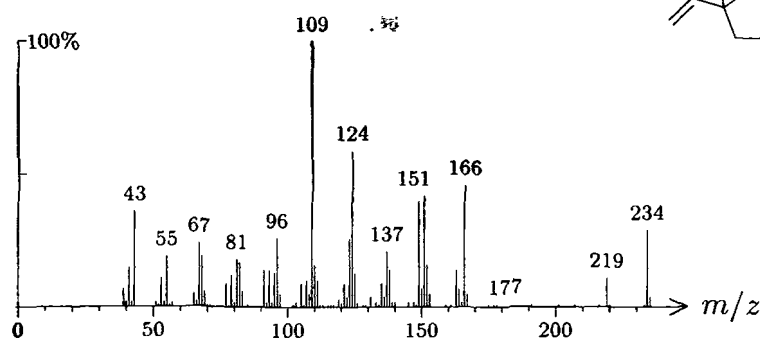
1533 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 887  
shyobunone, *iso*-, *epi*-



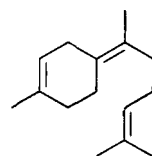
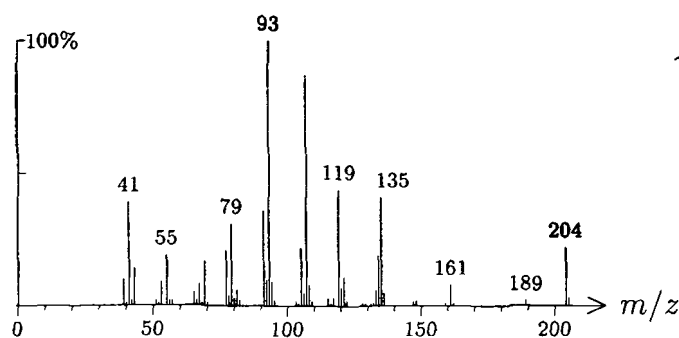
1533 C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 220 159  
thymol butanoate



1534 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 1002  
davana ether (isomer 2)

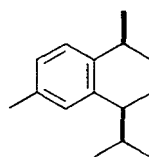
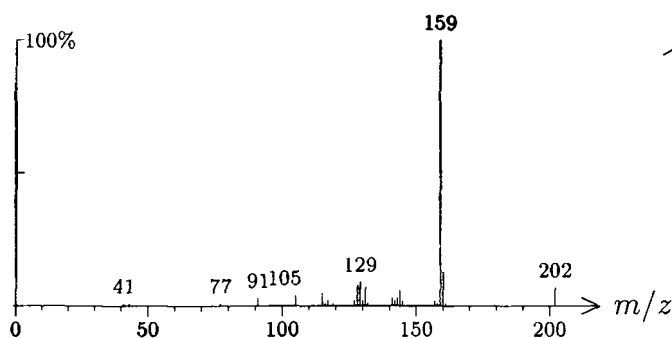


1534 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 16 053585-13-0  
bisabolene, (E)-γ-

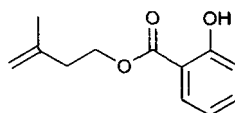
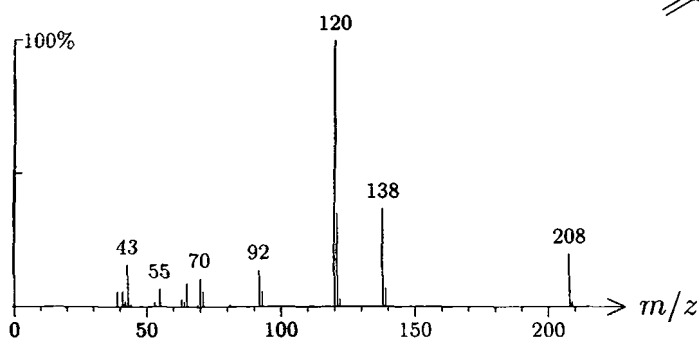




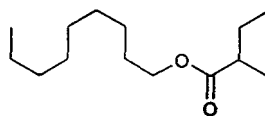
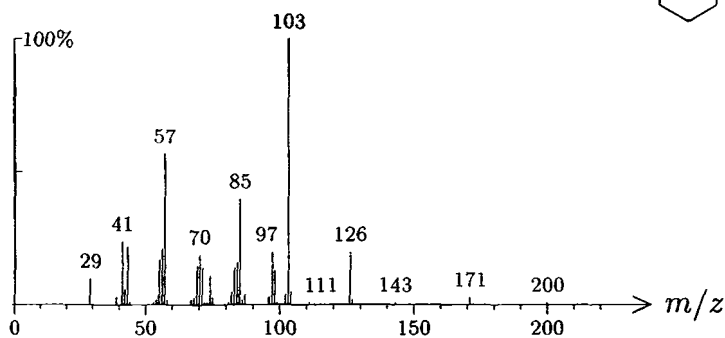
1535 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 803 072937-55-4  
calamenene, *cis*-



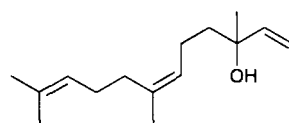
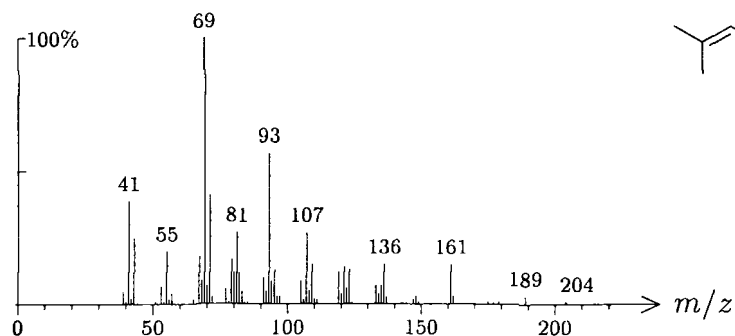
1535 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 208 624 000087-20-7  
isopentenyl salicylate



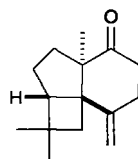
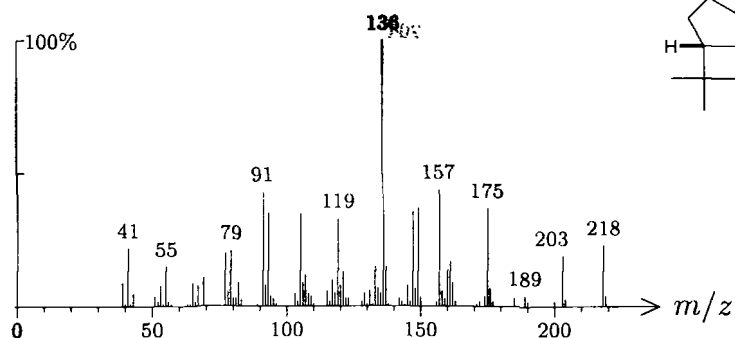
1535 C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 228 1292  
nonyl 2-methylbutanoate, *n*-



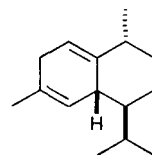
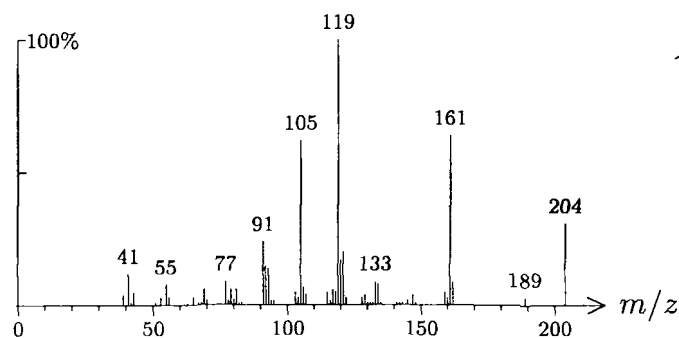
1535 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 84 000142-50-7  
nerolidol, (Z)-



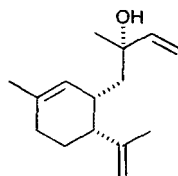
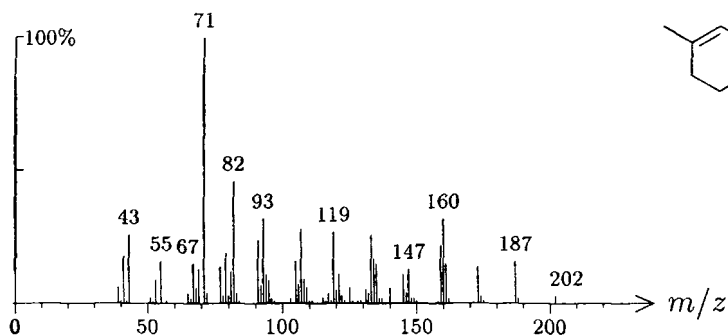
1535 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 846 112766-62-8  
panasinsen-5-one,  $\beta$ -



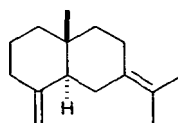
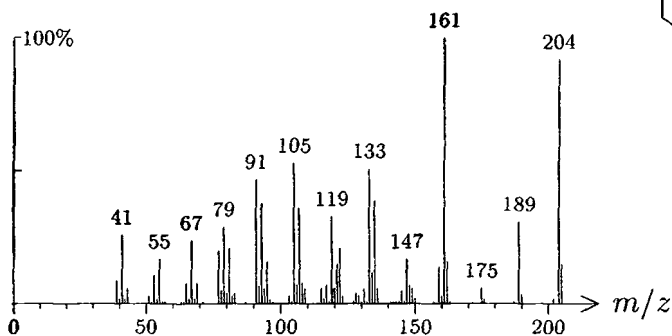
1536 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 8 038758-02-0  
cadin-1,4-diene, *trans*-



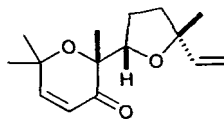
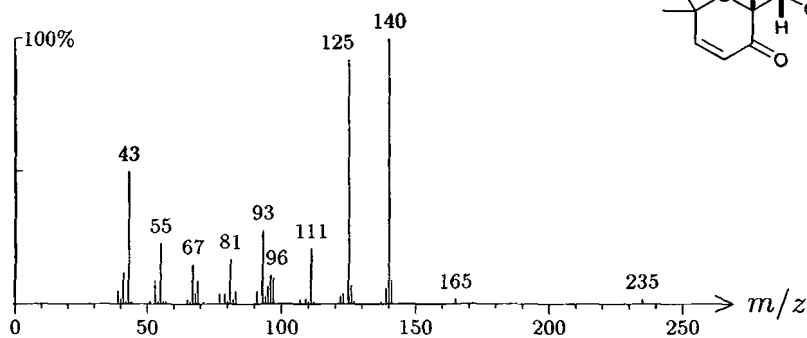
1536  $C_{15}H_{24}O$  220 937  
isohumbertiol B



1537  $C_{15}H_{24}$  204 957 000515-17-3  
selina-4(15),7(11)-diene

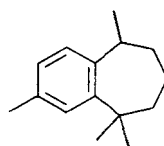
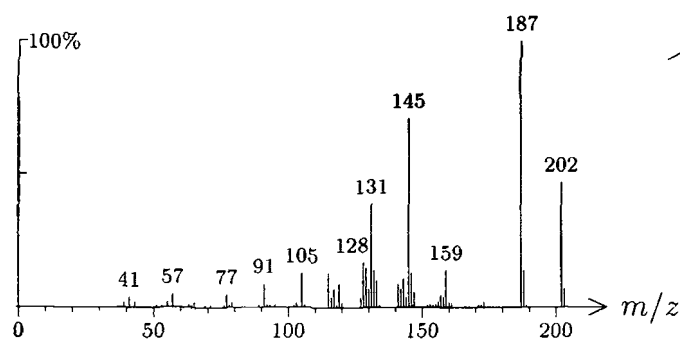
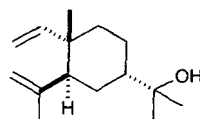
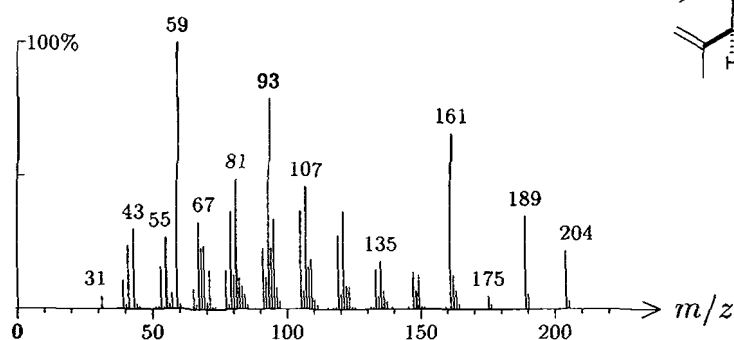


1538  $C_{15}H_{22}O_3$  250 945 115403-96-8  
artedouglasia oxide A

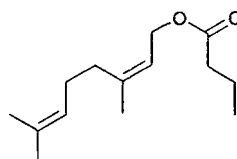
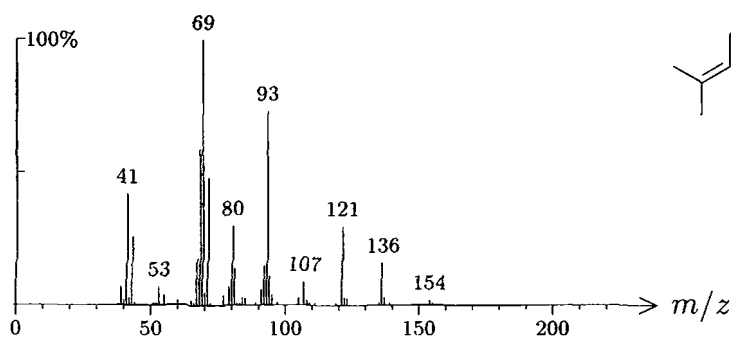


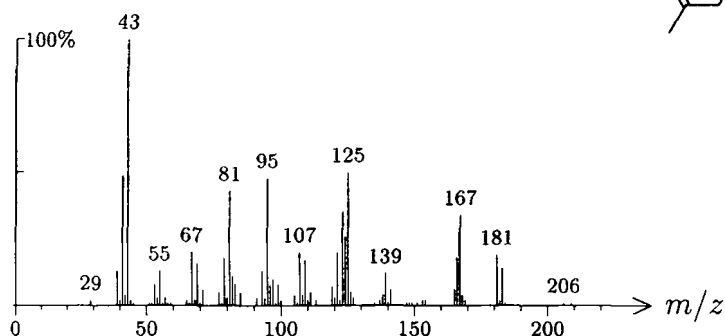
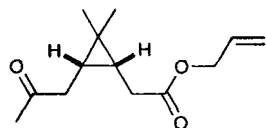
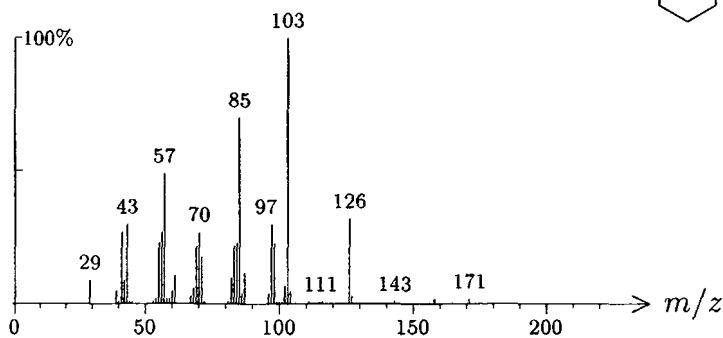
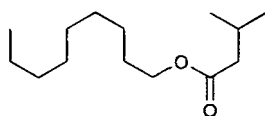
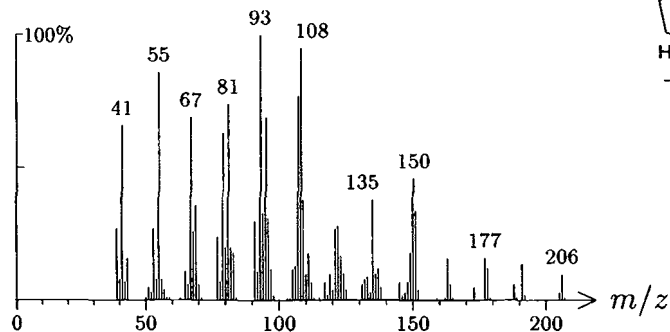
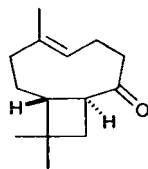
1539 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 762 019419-67-1

himachalene, ar-

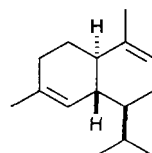
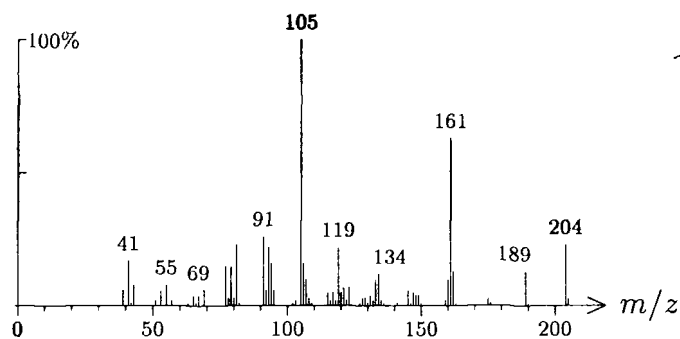
1539 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 227elemol, *epi*-1540 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 160

neryl butanoate

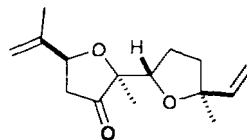
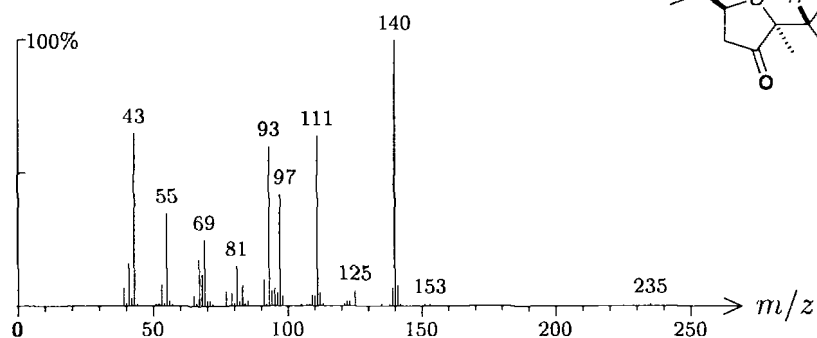


1540 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 224 1426allyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate1540 C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 228 1291nonyl 3-methylbutanoate, *n*-1540 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O 206 779caryophyllen-8-one, 13-nor-(*E*)-

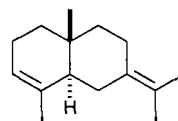
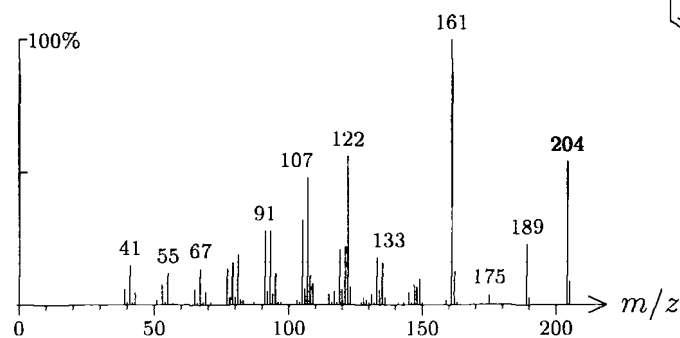
1541 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 7 082468-90-4  
cadinene,  $\alpha$ -



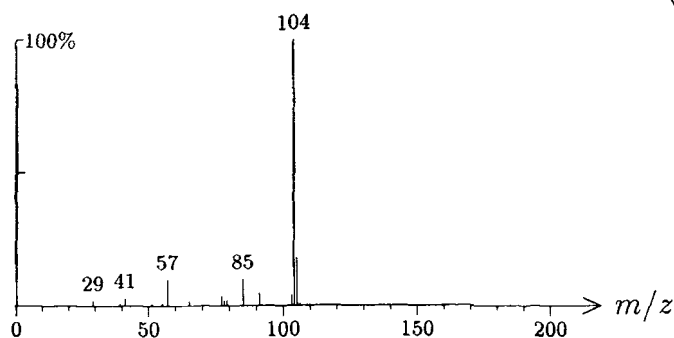
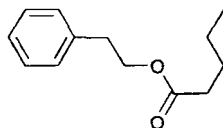
1542 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 250 946 199115-10-1  
laciniata furanone *E*



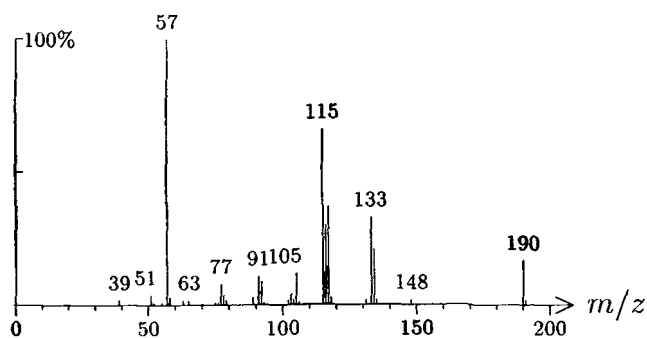
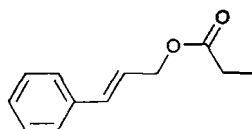
1543 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 487 006813-21-4  
selina-3,7(11)-diene



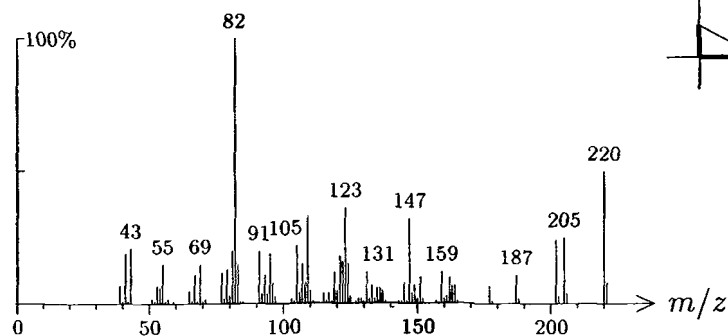
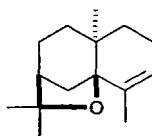
1543 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 206 1337 007460-74-4  
phenylethyl pentanoate, 2-



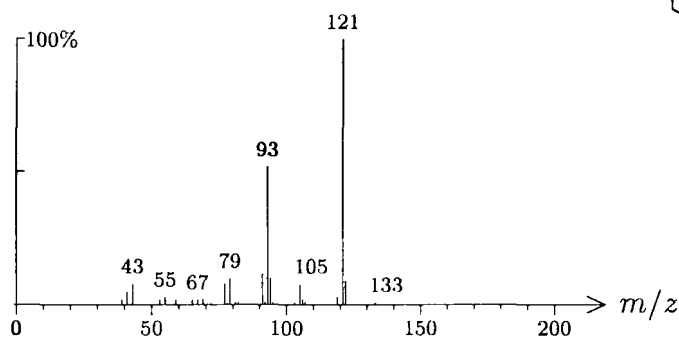
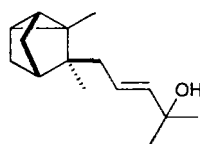
1544 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 190 122 000103-56-0  
cinnamyl propionate, (E)-



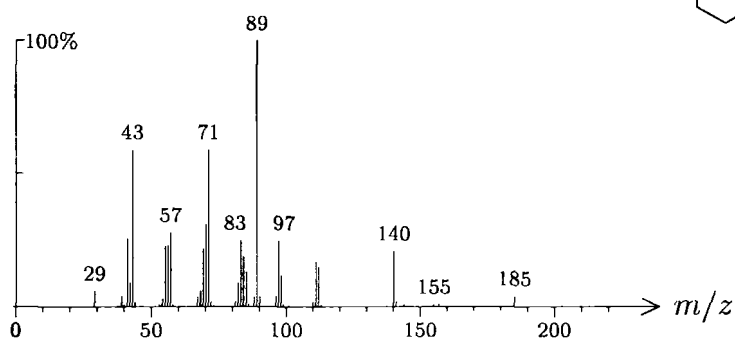
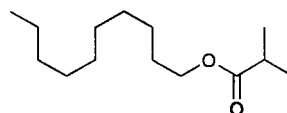
1544 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 218 005956-12-7  
agarofuran, α-



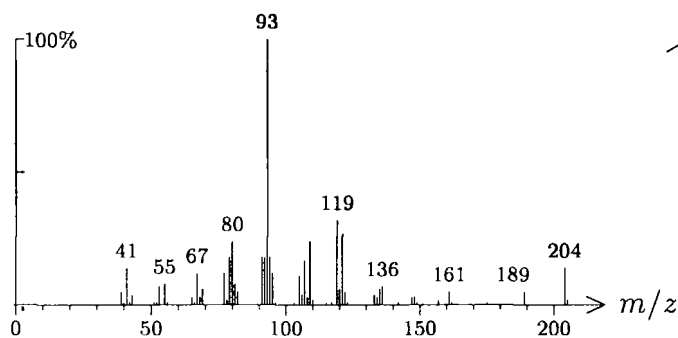
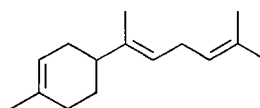
1544 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1591  
photosantalol



1545 C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 228 1237 005454-22-8  
decyl isobutanoate, *n*-

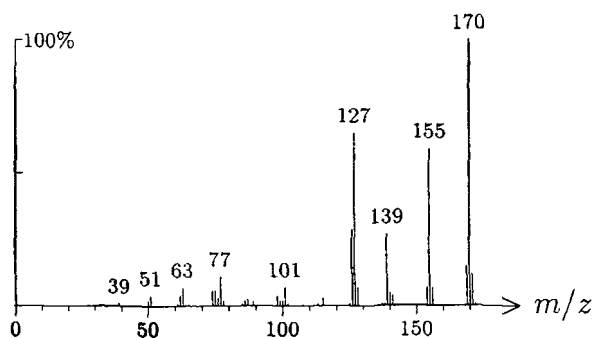
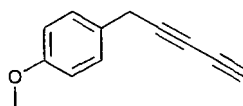


1545 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 784  
bisabolene, (*E*)- $\alpha$ -

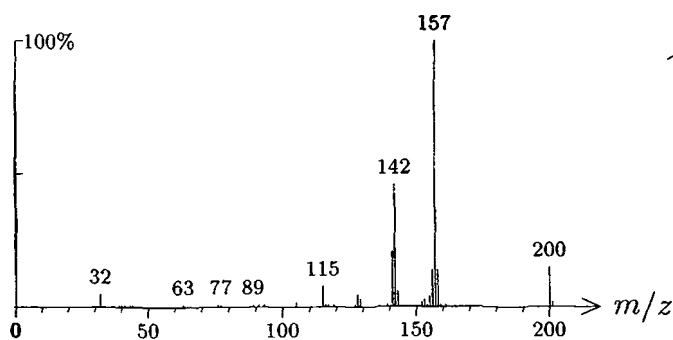
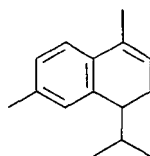




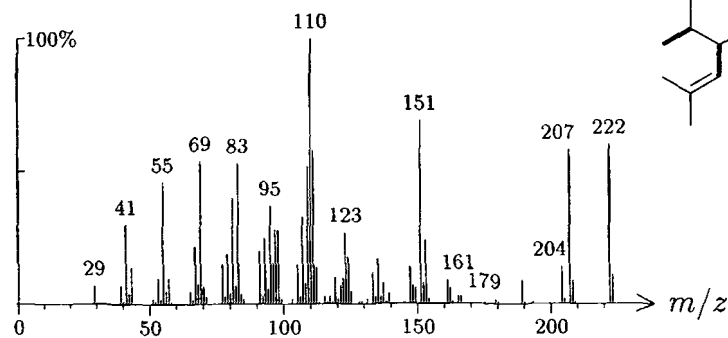
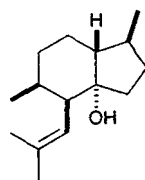
1546 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O 170 1201 013540-79-9  
benzene, 1-methoxy-4-(penta-2,4-diynyl)-



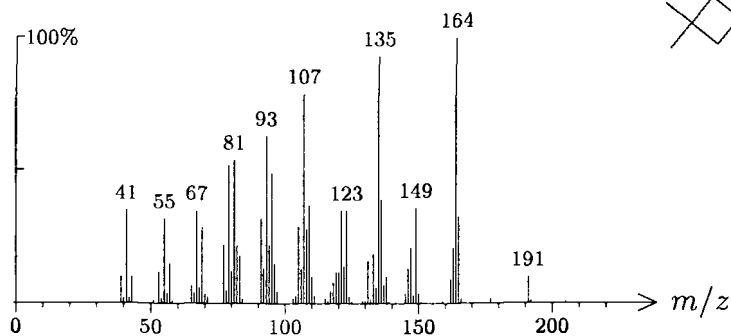
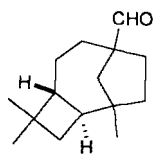
1546 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> 200 280 021391-99-1  
calacorene, α-



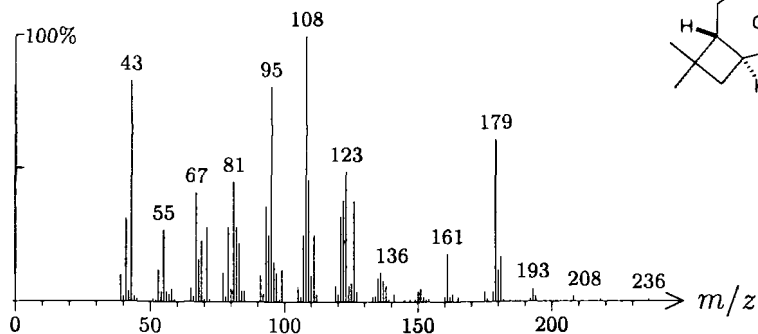
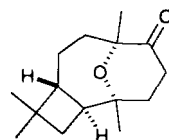
1546 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1417  
pacifigorgiol



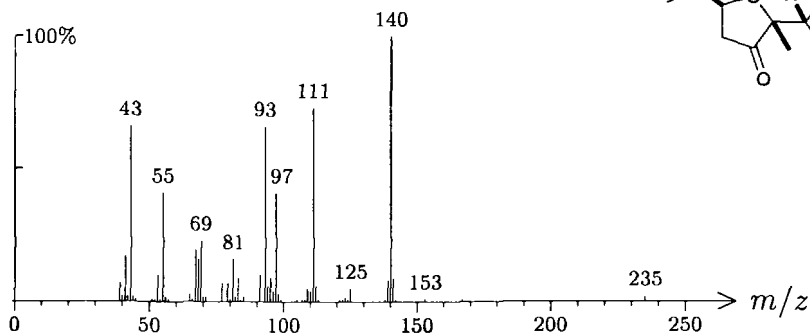
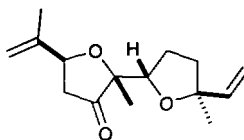
1548  $C_{15}H_{24}O$  220 415  
 caryophyllan-5-al, 8,12-cyclo-, 6(5 $\rightarrow$ 4)*abeo*-  
 (isomer 1)



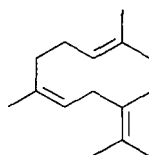
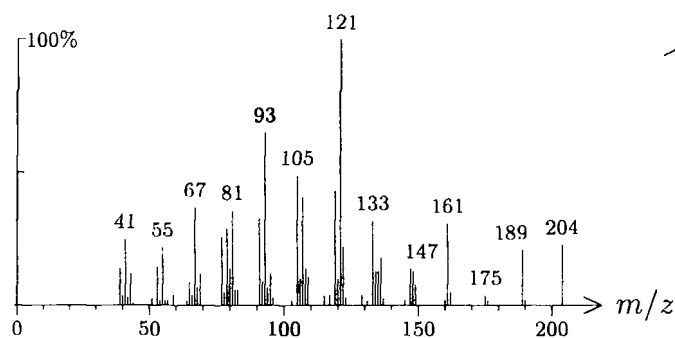
1550  $C_{15}H_{24}O_2$  236 294  
 caryophyllan-5-one, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-



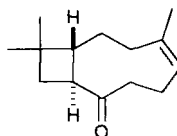
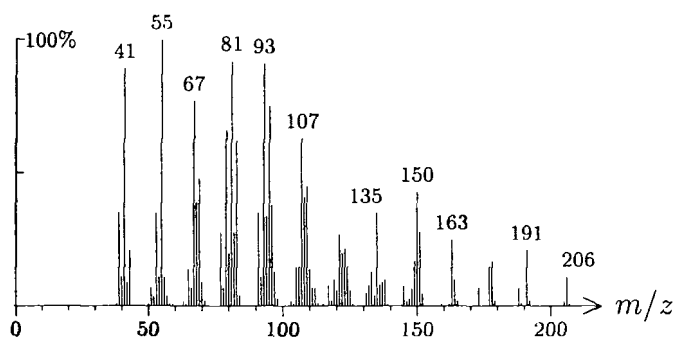
1550  $C_{15}H_{22}O_3$  250 947 147663-93-2  
 laciniata furanone H



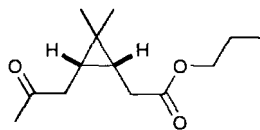
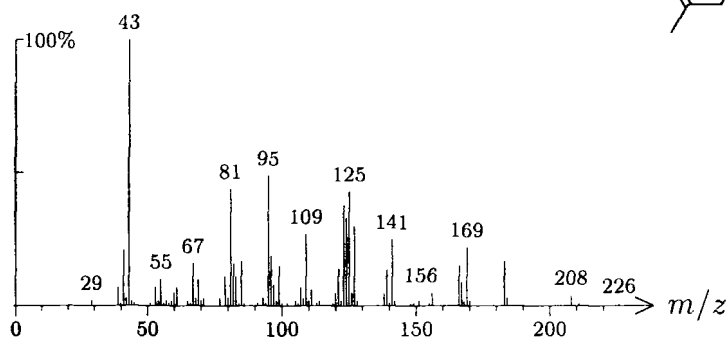
1551  $C_{15}H_{24}$  204 961  
germacrene B, (1*E*,4*Z*)-



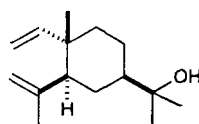
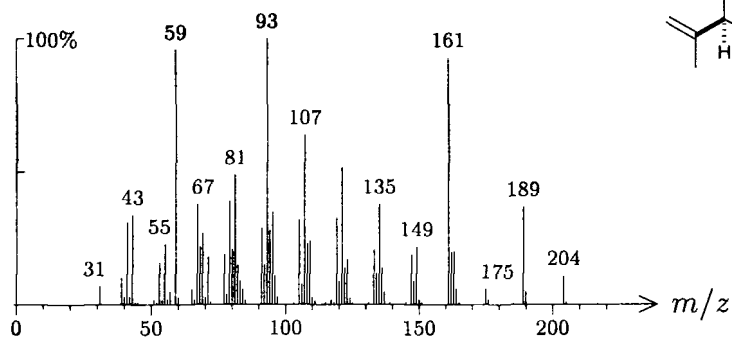
1552  $C_{14}H_{22}O$  206 780  
caryophyllen-8-one, 13-nor-(*Z*)-



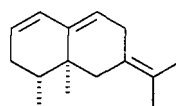
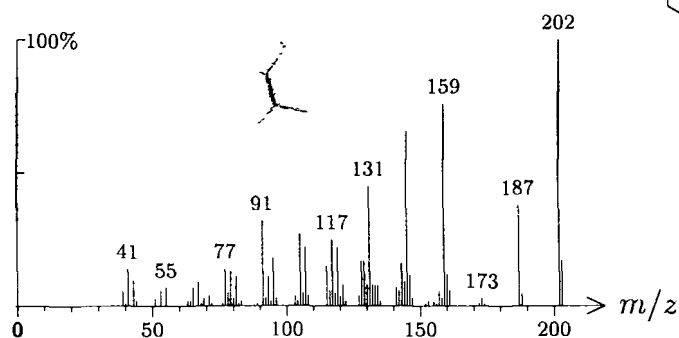
1553  $C_{13}H_{22}O_3$  226 1425  
propyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, *n*-



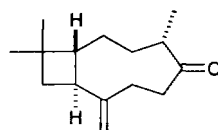
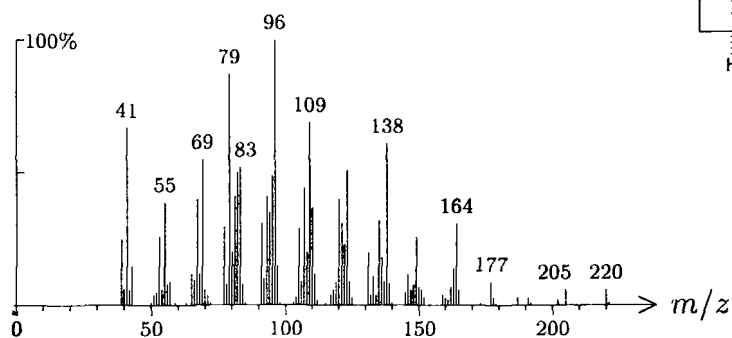
1553 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 678 000639-99-6  
elemol



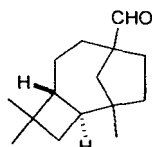
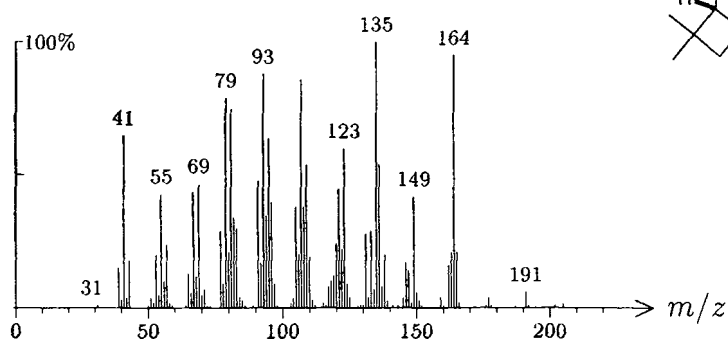
1554 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 202 1098  
vetivenene,  $\beta$ -



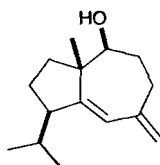
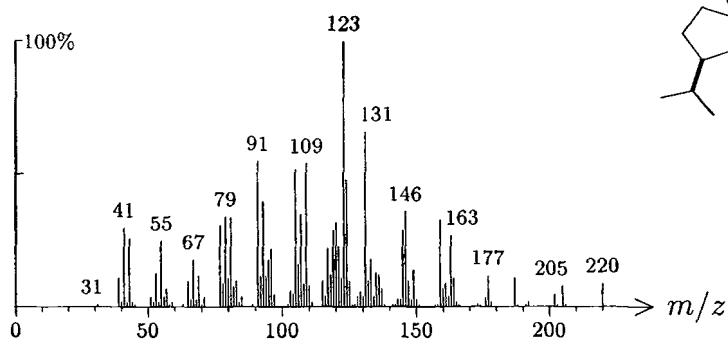
1554 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 404 068263-68-3  
dihydrocaryophyllene-5-one, (4S)-



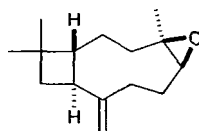
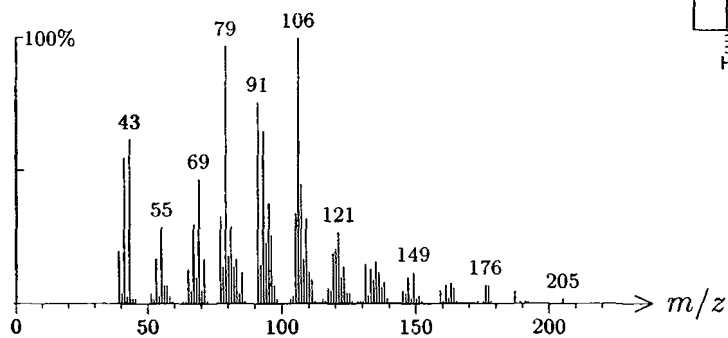
1555 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 50  
 caryophyllan-5-al, 8,12-cyclo-, 6(5→4)*abeo*-  
 (isomer 2)



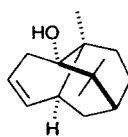
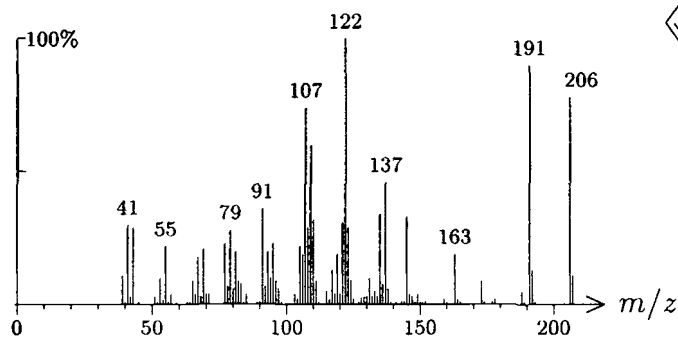
1555 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1058  
 salviadienol



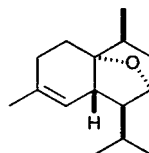
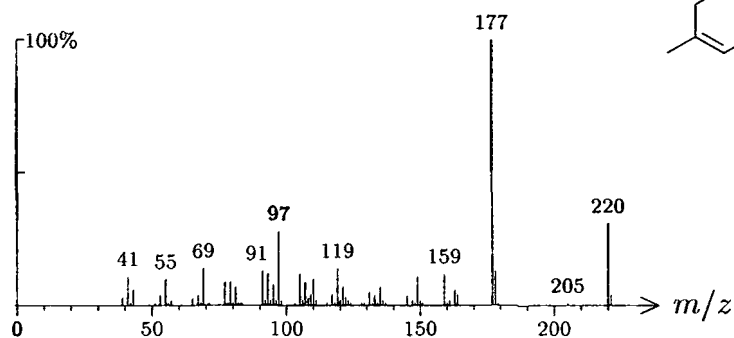
1556 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 685  
 isocaryophyllene epoxide A



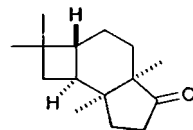
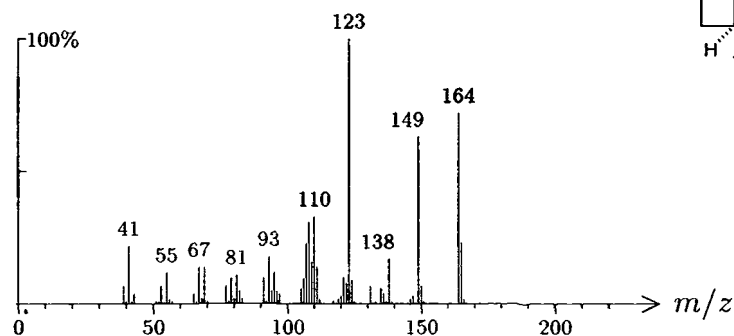
1556 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O 206 871  
norpatchoulanol

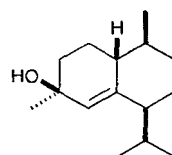
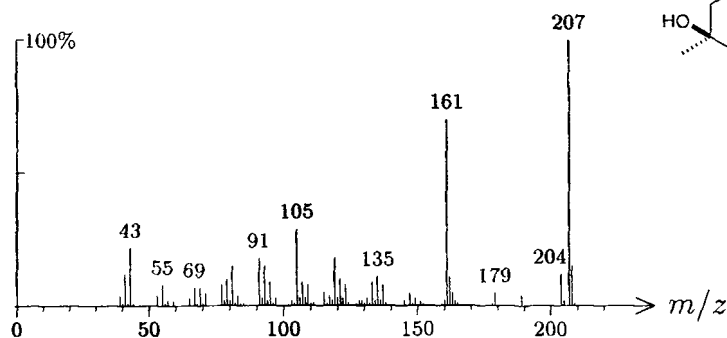


1557 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1549  
cadin-4-ene, 1,8-epoxy-

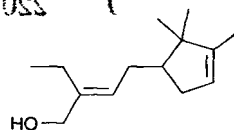
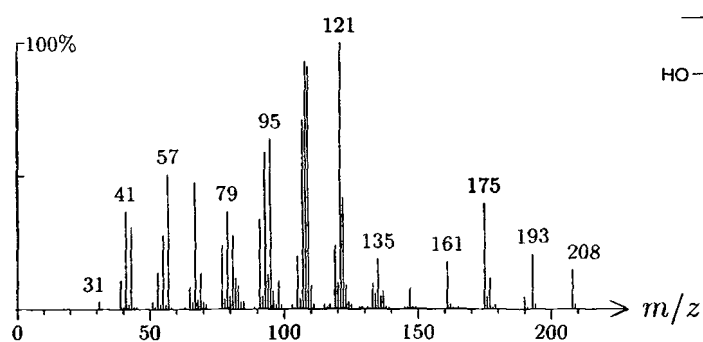


1557 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1474 090663-13-1  
caryophyllan-5-one, 4,8-cyclo-, (1R,4R,8S,9S-)

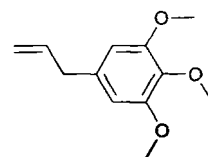
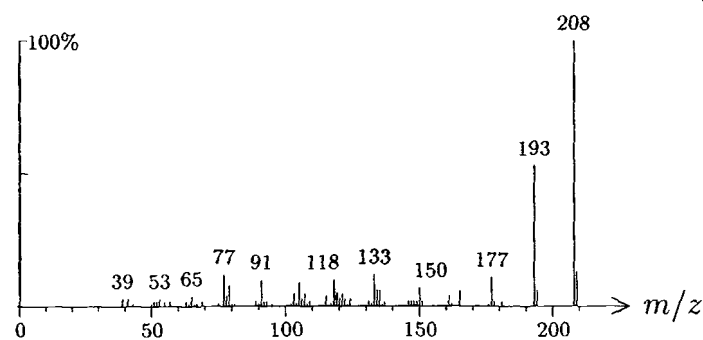


1558 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1018muurol-5-en-4 $\beta$ -ol, *cis*-1558 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O 208 613 028219-61-6

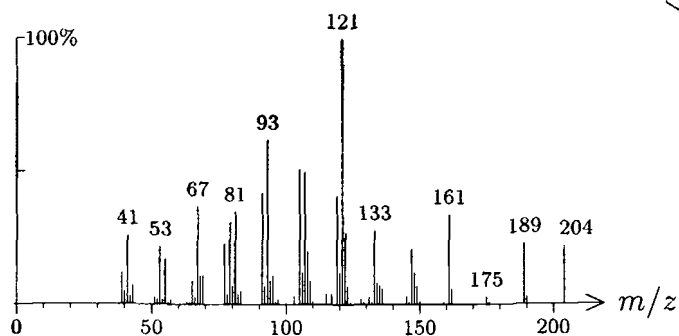
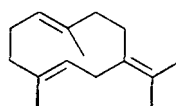
bacdanol

1559 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 208 526 000487-11-6

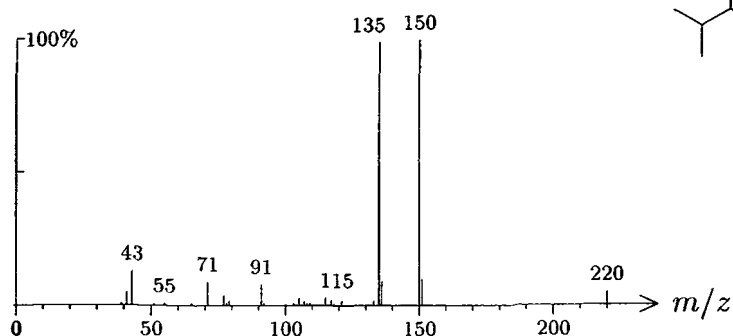
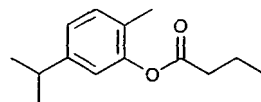
elemicin



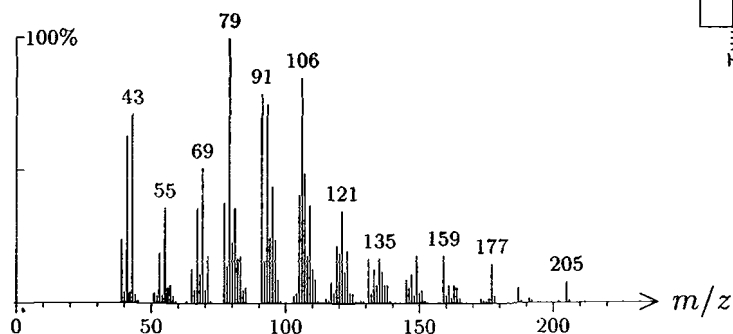
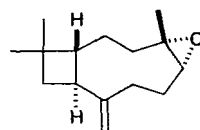
1559 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 204 421 015423-57-1  
germacrene B



1560 C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 220 161  
carvacrol butanoate

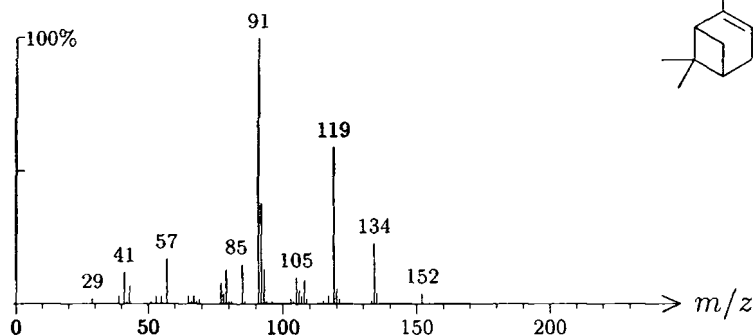
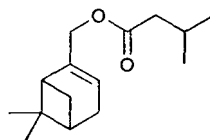


1560 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 717  
isocaryophyllene epoxide B

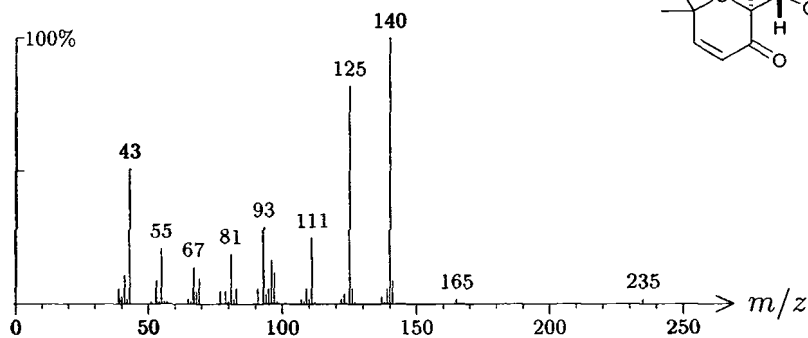
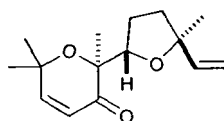




1560  $C_{15}H_{24}O_2$  236 1418  
myrtenyl 3-methylbutanoate

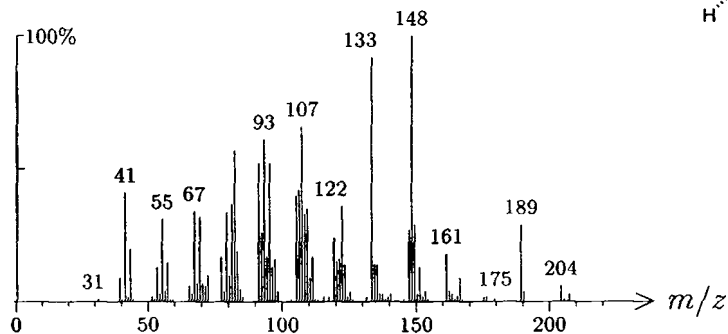
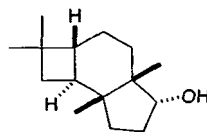


1561  $C_{15}H_{22}O_3$  250 1363 115403-99-1  
artedouglasia oxide D

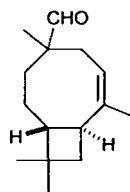
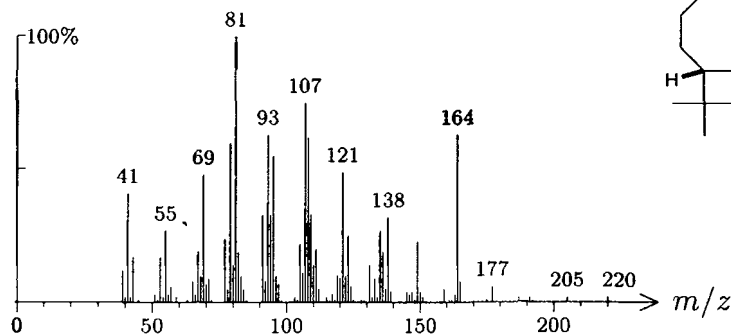


1562  $C_{15}H_{26}O$  222 295  
caryophyllan-5-ol,  
(1*R*,4*S*,5*R*,8*R*,9*S*)-

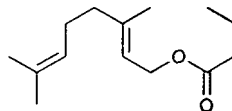
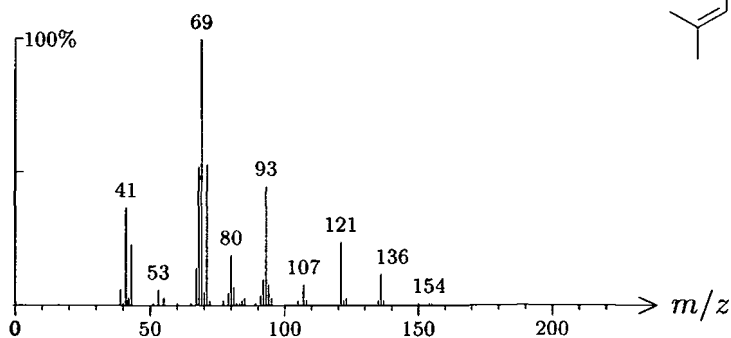
4,8-cyclo-,



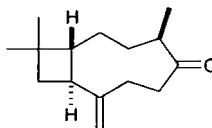
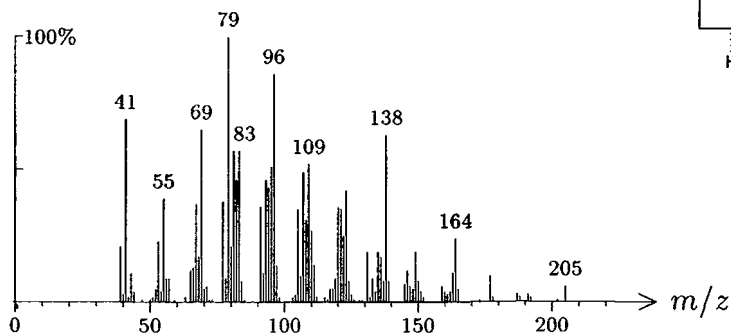
1562 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 416  
caryophyll-7-en-5-al, 6(5→4)*abeo*-



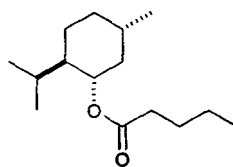
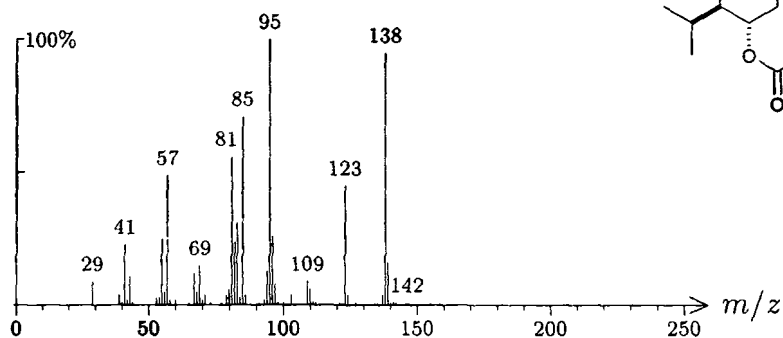
1562 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224 162  
geranyl butanoate



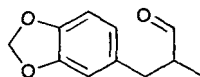
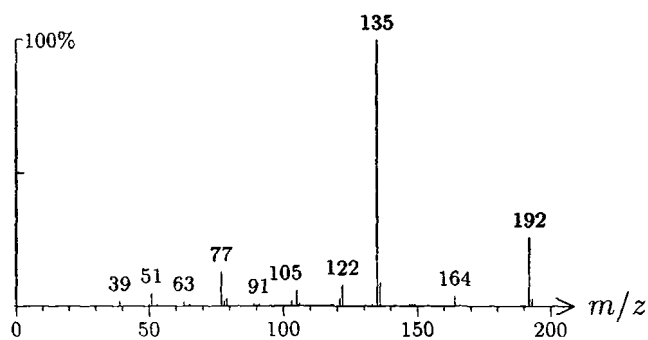
1562 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 405 068330-80-3  
dihydrocaryophyllene-5-one, (4*R*)-



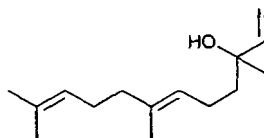
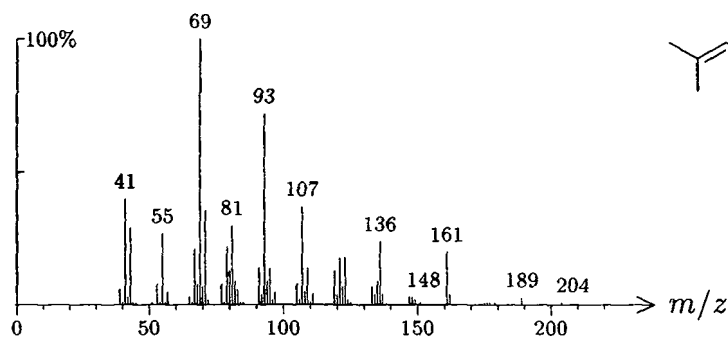
1564 C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 240 1338 000089-47-4  
menthyl pentanoate



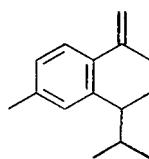
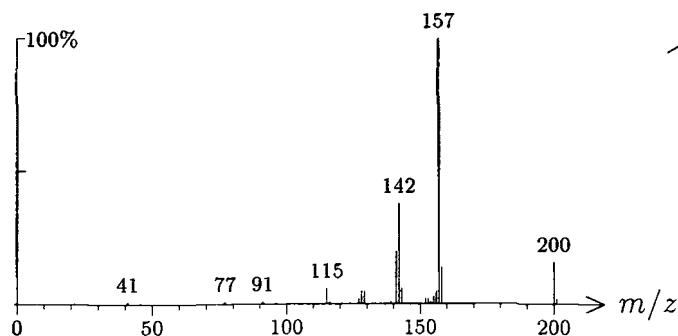
1565 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> 192 1029 001205-17-0  
helional



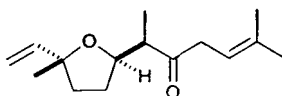
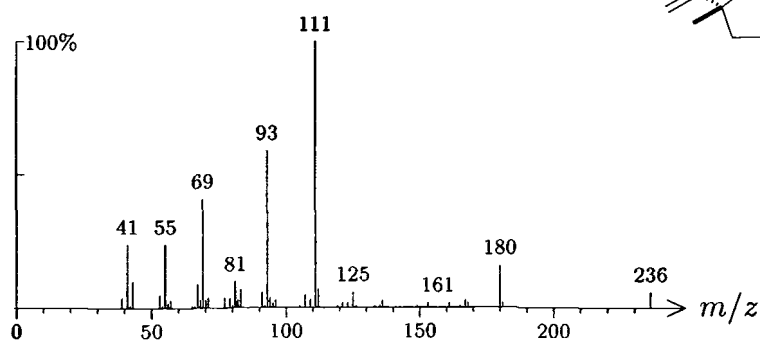
1565 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 85 040716-66-3  
nerolidol, (E)-



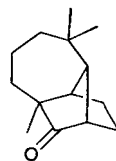
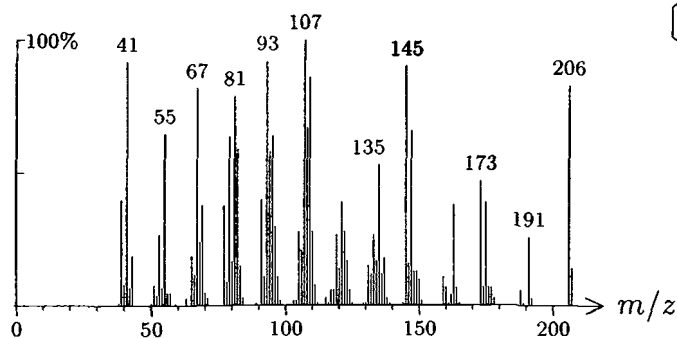
1565 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> 200 509 050277-34-4  
calacorene,  $\beta$ -



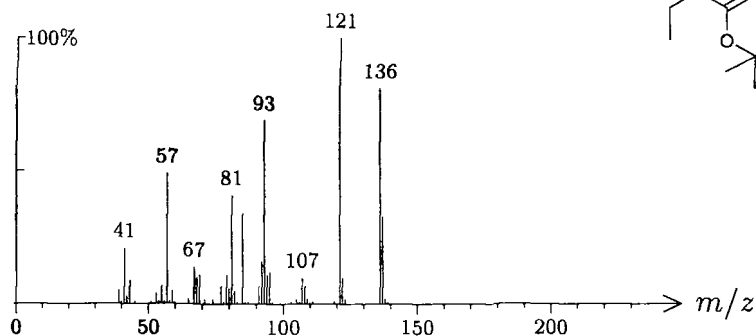
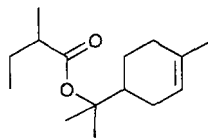
1566 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 1568 134107-13-4  
davanone, *trans*-



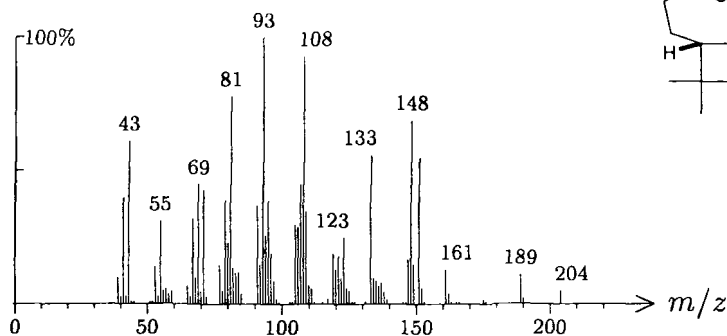
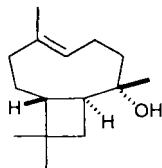
1567 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O 206 21 058560-59-1  
longicamphenylone



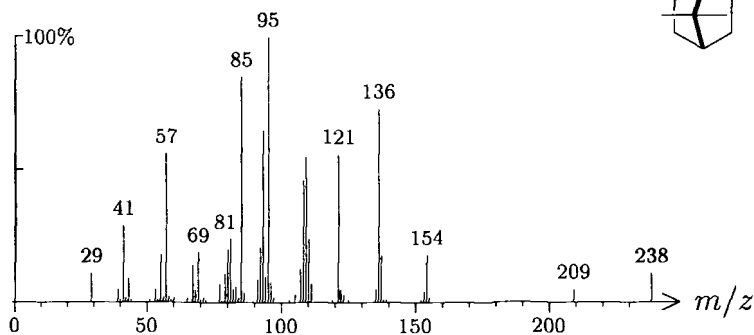
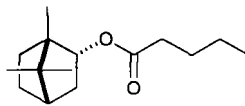
1567  $C_{15}H_{26}O_2$  238 197  
 terpineol 2-methylbutanoate,  $\alpha$ -



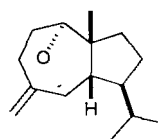
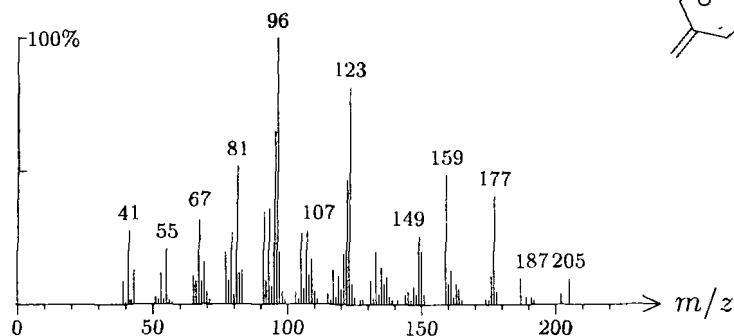
1568  $C_{15}H_{26}O$  222 1309  
 dihydrocaryophyllen-8 $\alpha$ -ol



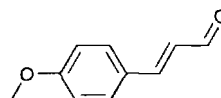
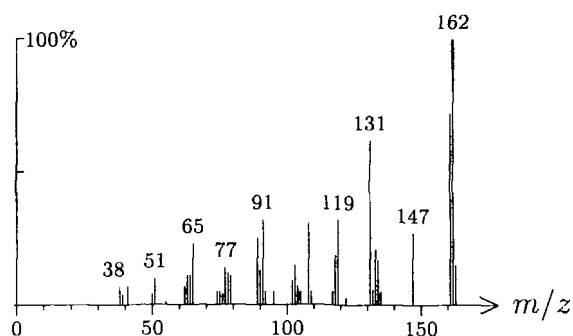
1568  $C_{15}H_{26}O_2$  238 1339 007549-41-9  
 bornyl pentanoate



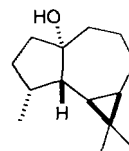
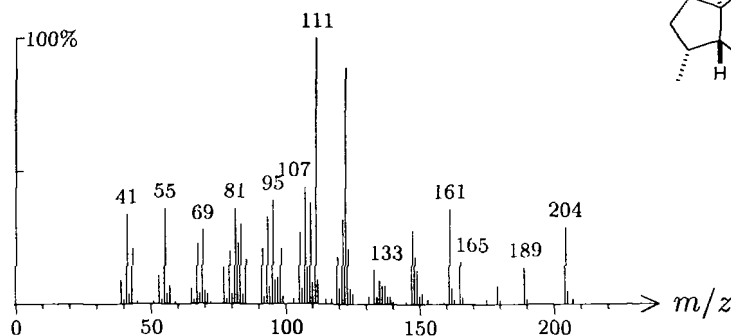
1568 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 962  
mint oxide



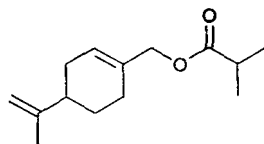
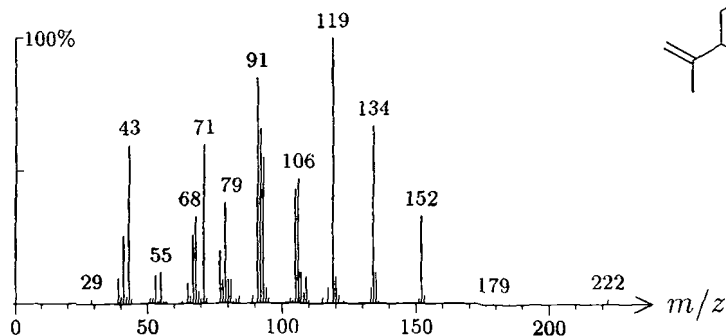
1569 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 162 1476 001963-36-6  
cinnamic aldehyde, *para*-methoxy-, (*E*)-



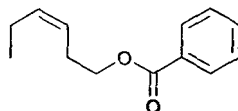
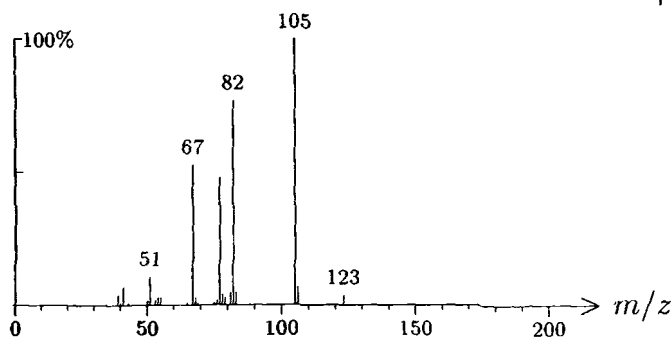
1569 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 538 005986-49-2  
palustrol (sesquiterpenoid)



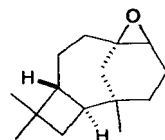
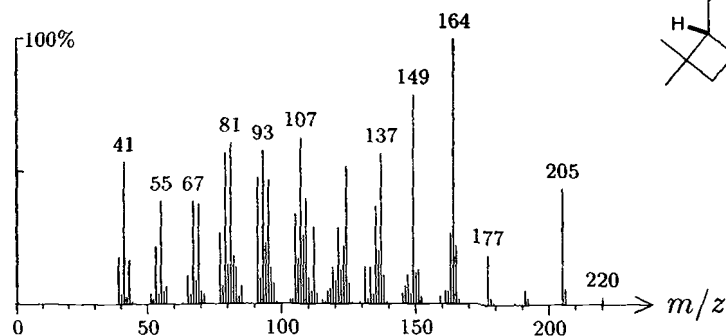
1571 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 1321  
perilla alcohol isobutanoate



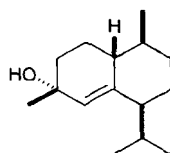
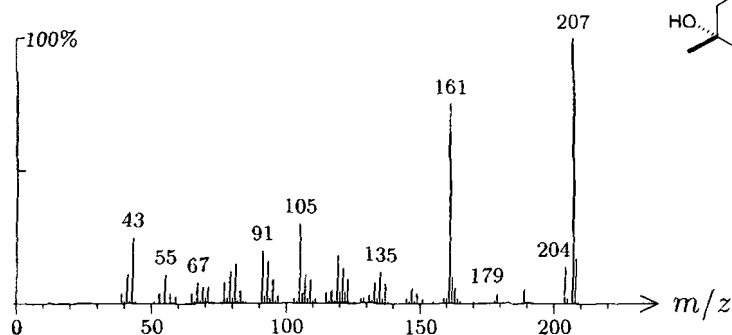
1572 C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 204 1121 025152-85-6  
hex-3-enyl benzoate, (Z)-



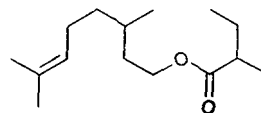
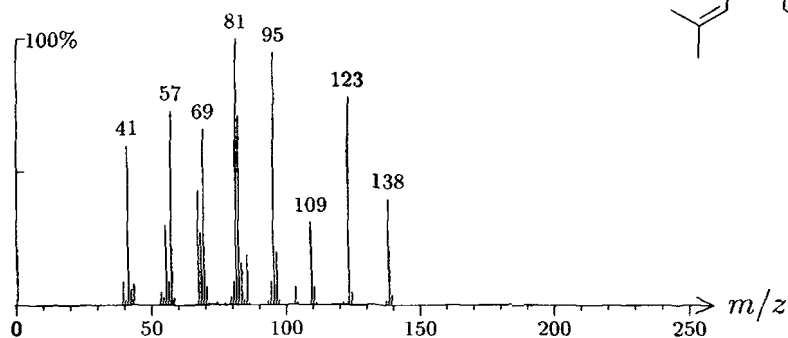
1572 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 854 099805-57-9  
isocaryolane, 1,8-di-*epi*-8,9-epoxy-



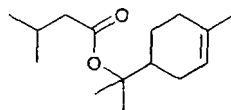
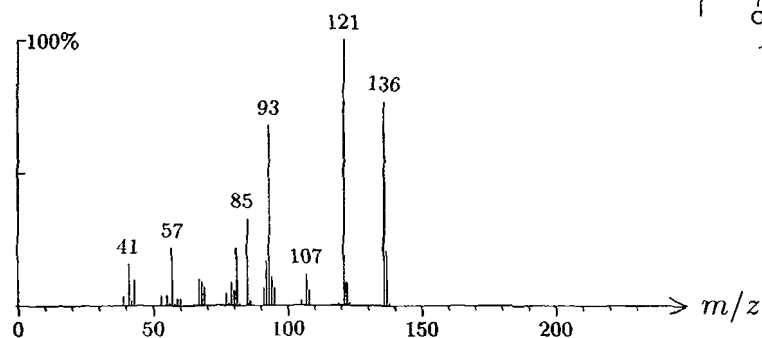
1573 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1481  
 muurol-5-en-4- $\alpha$ -ol, *cis*-



1573 C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 240 11  
 citronellyl 2-methylbutanoate

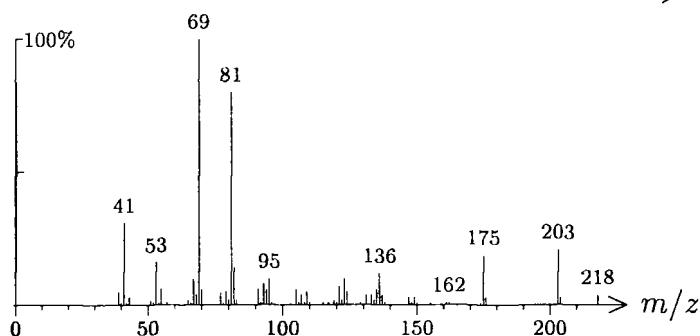
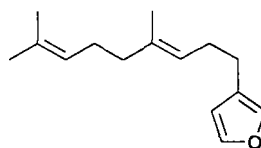


1575 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 196 001142-85-4  
 terpineol 3-methylbutanoate,  $\alpha$

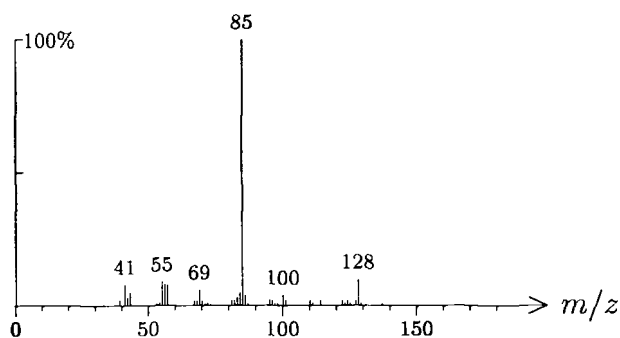
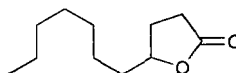




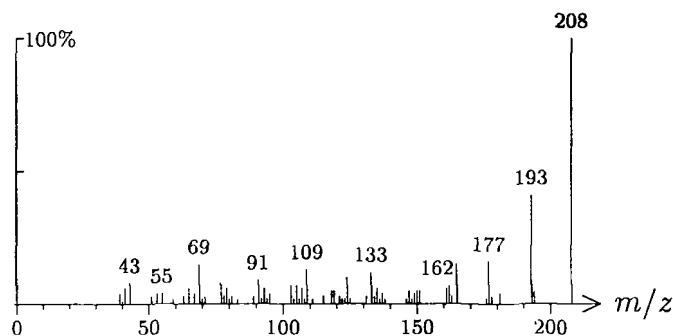
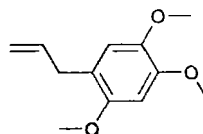
1575 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 931 023262-34-2  
dendrolasin, (*E*)-



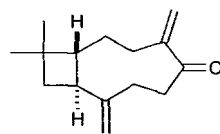
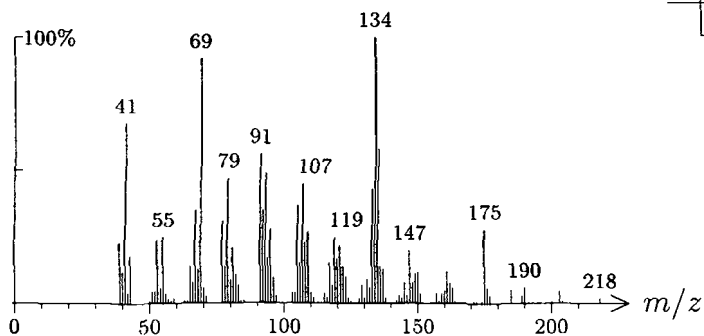
1575 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 184 586 000104-67-6  
undecanolide, 4-



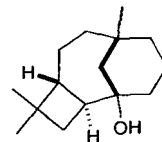
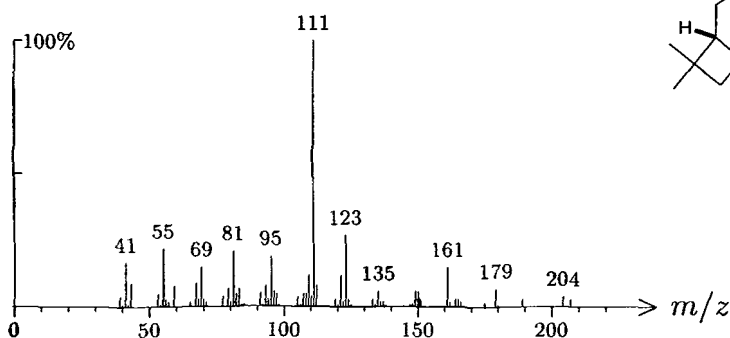
1576 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 208 798 005353-15-1  
asarone,  $\gamma$ -



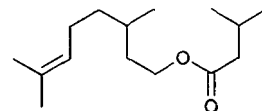
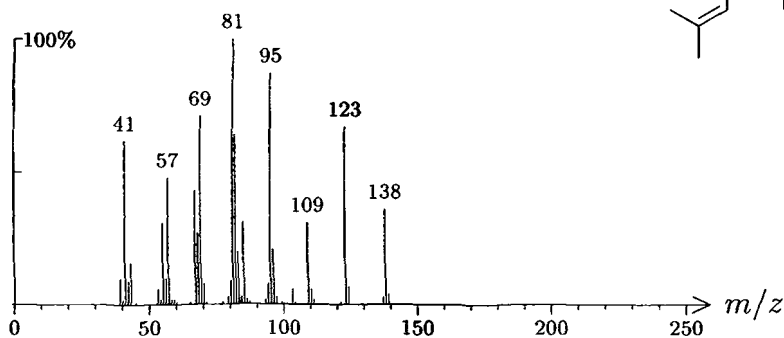
1576 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 49  
caryophylla-4(12),8(13)-dien-5-one



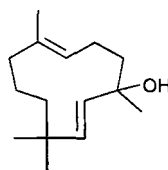
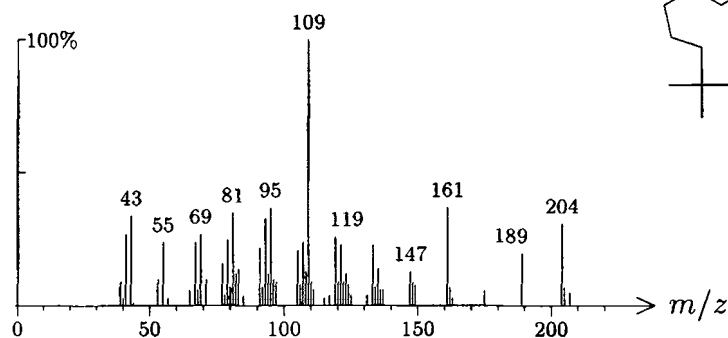
1576 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 394 000472-97-9  
caryolan-1-ol



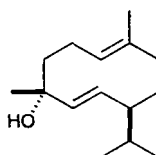
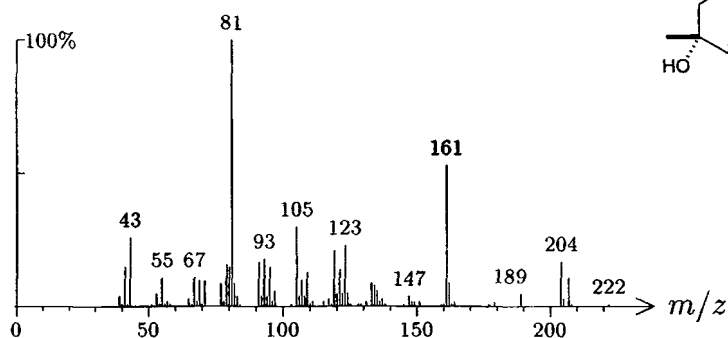
1577 C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 240 183 003915-83-1  
citronellyl 3-methylbutanoate



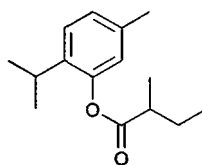
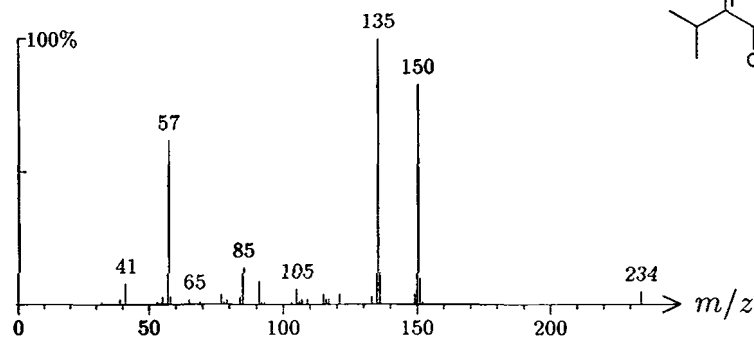
1577 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1574 116538-30-8  
humulane-1,6-dien-3-ol, (*E,E*)-



1577 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 670 074841-87-5  
germacra-1(10),5-diene, 4-hydroxy-

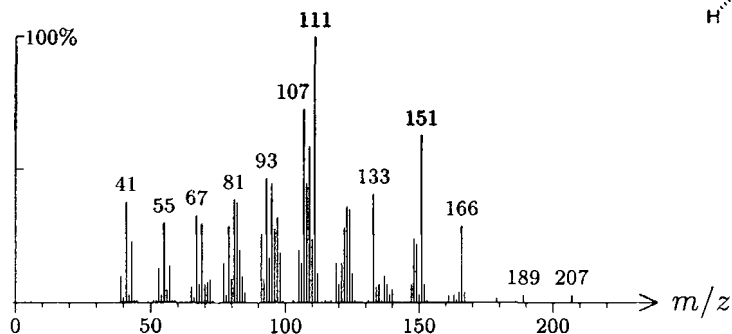
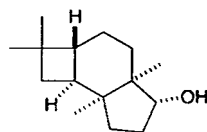


1578 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 199  
thymol 2-methylbutanoate



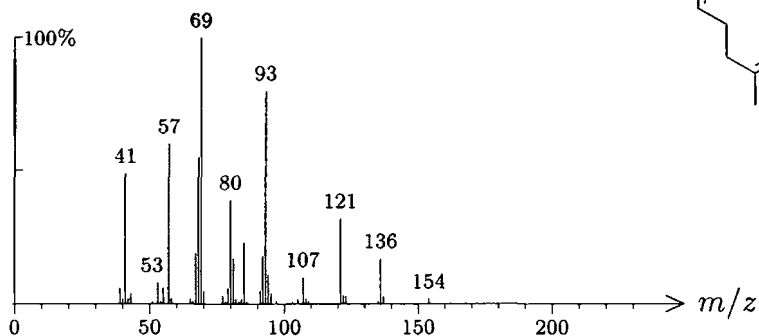
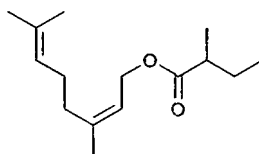
1579 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 290caryophyllan-5-ol,  
(1*R*,4*R*,5*R*,8*S*,9*S*)-

4,8-cyclo-,

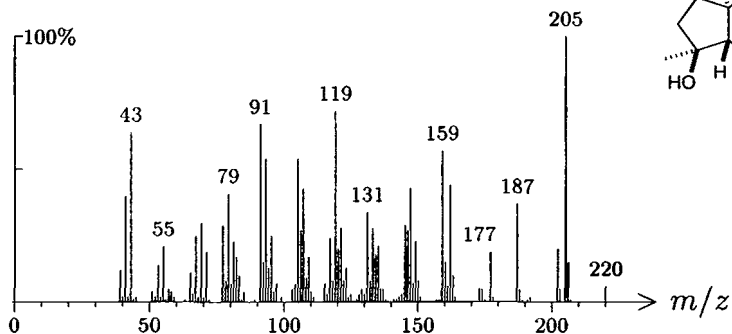
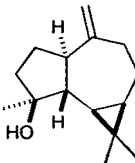
1579 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 179

neryl 2-methylbutanoate

121

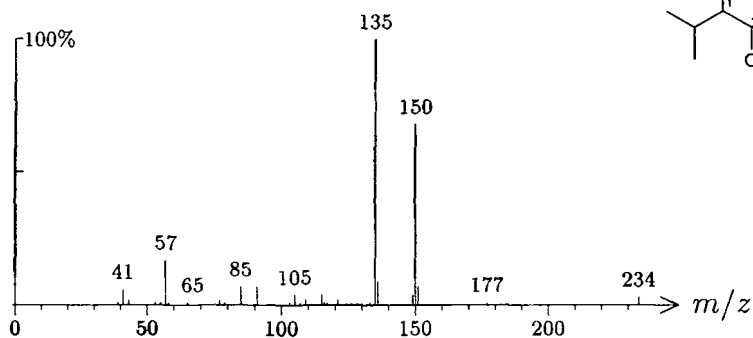
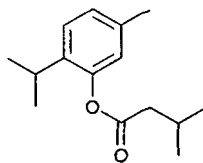
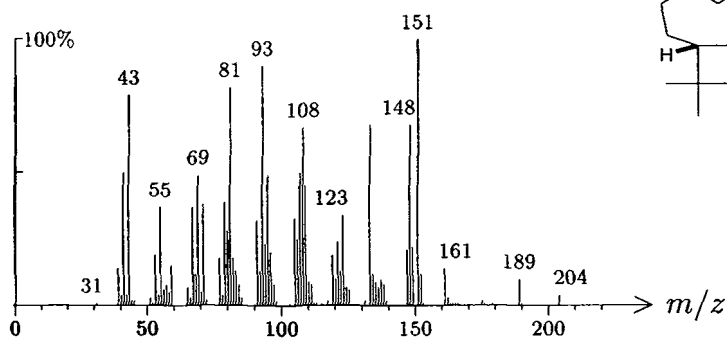
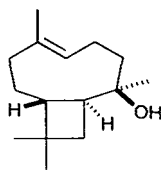
1580 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 452 077171-55-2

spathulenol

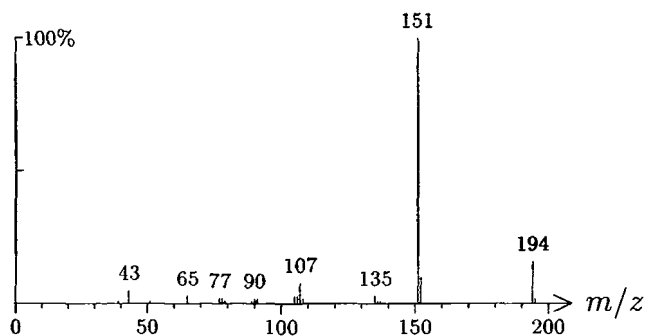
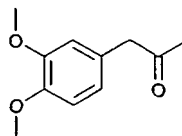


1580  $C_{15}H_{22}O_2$  234 198

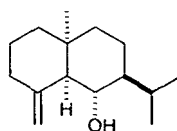
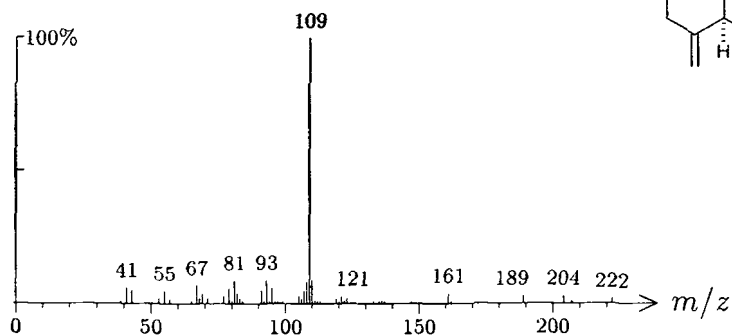
thymol 3-methylbutanoate

1581  $C_{15}H_{26}O$  222 1308dihydrocaryophyllen-8 $\beta$ -ol1581  $C_{11}H_{14}O_3$  194 1389 000776-99-8

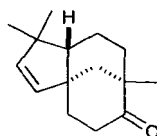
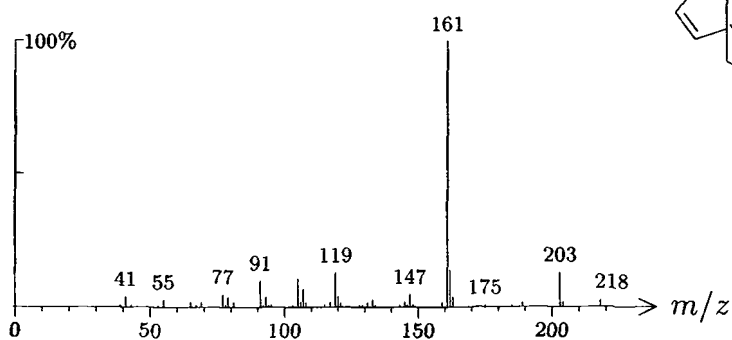
veratryl acetone



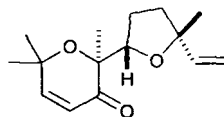
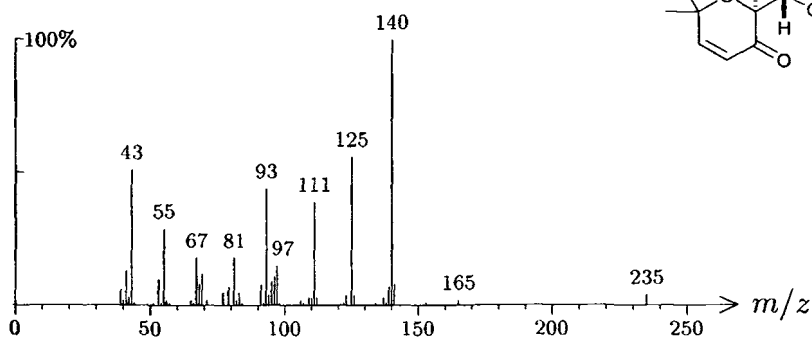
1582 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 513  
junenol, 10-*epi*-



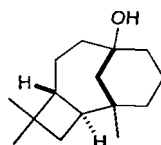
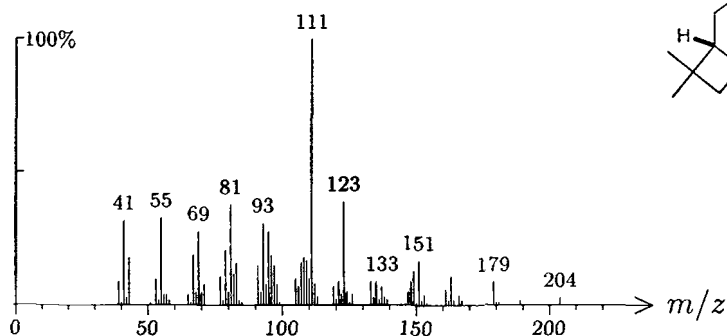
1583 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 842  
cloven-9-one



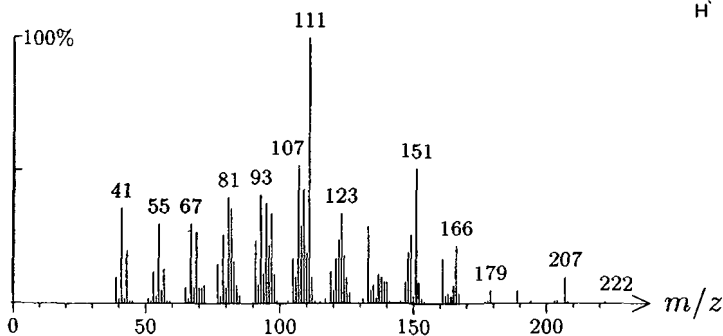
1583 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 250 948 115403-97-9  
artedouglasia oxide B



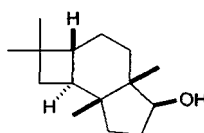
1583 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 400 131717-65-2  
isocaryolan-8-ol



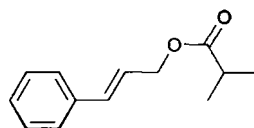
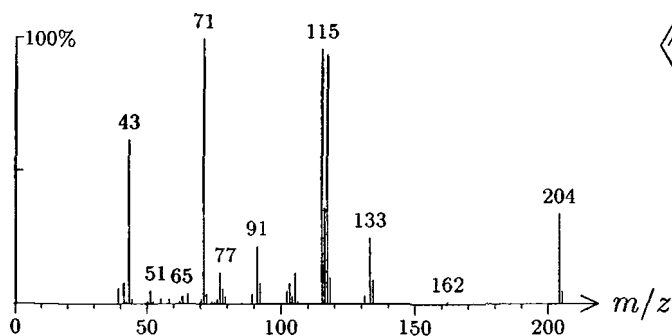
1583 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 851  
caryophyllan-5-ol,  
(1*R*,4*S*,5*S*,8*R*,9*S*)-



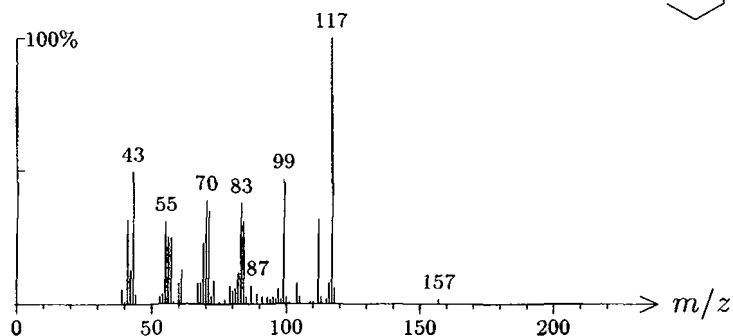
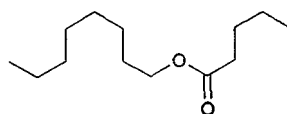
4,8-cyclo-,



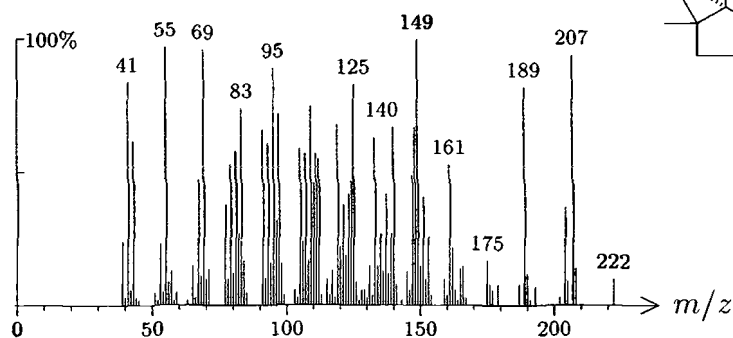
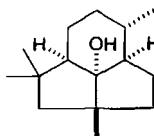
1584 C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 204 1322 000103-59-3  
cinnamyl isobutanoate, (*E*)-



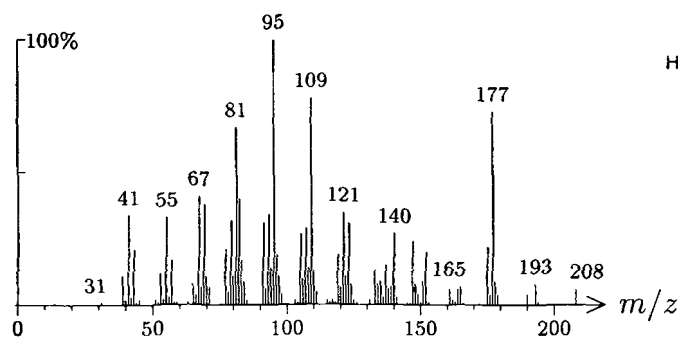
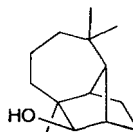
1584  $C_{14}H_{28}O_2$  228 1069 004887-30-3  
 octanol hexanoate, *n*-



1584  $C_{15}H_{26}O$  222 640 080931-08-4  
 presilphiperfolan-8-ol



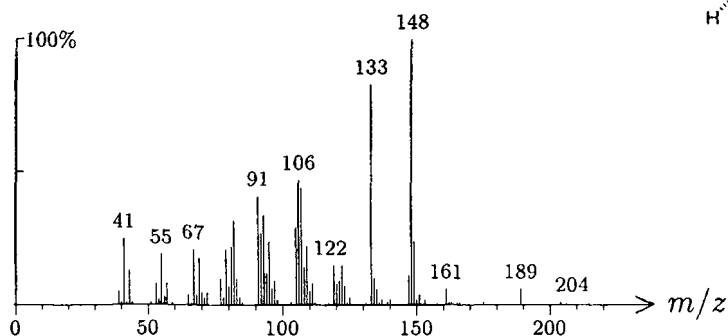
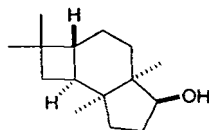
1585  $C_{14}H_{24}O$  208 697  
 longicamphenilol



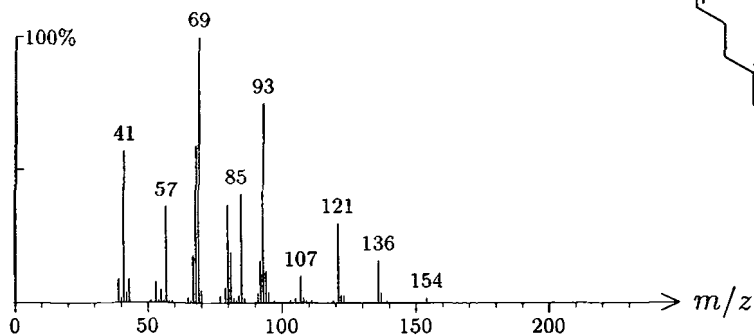
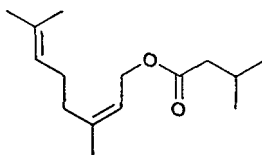


1585 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 288caryophyllan-5-ol,  
(1*R*,4*R*,5*S*,8*S*,9*S*)-

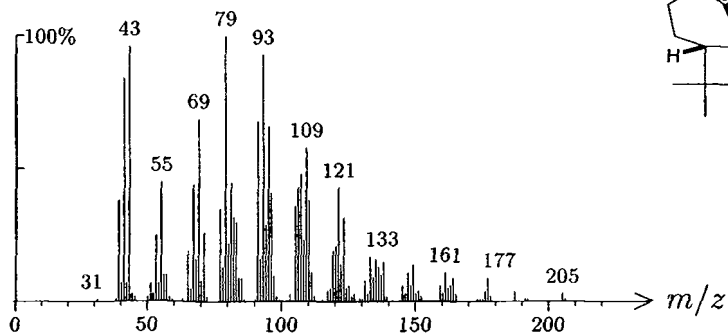
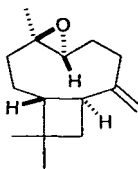
4,8-cyclo-

1585 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 180 003915-83-1

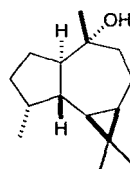
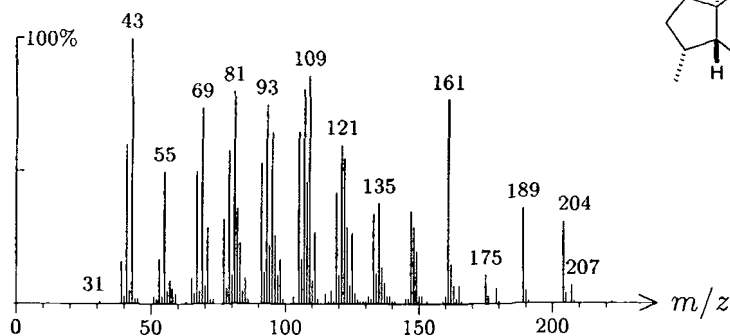
neryl 3-methylbutanoate

1586 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 22 001139-30-6

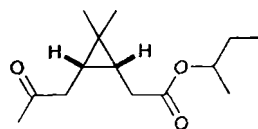
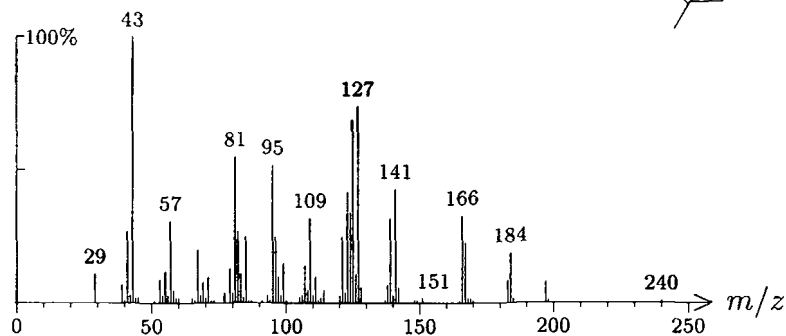
caryophyllene oxide



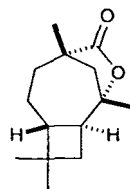
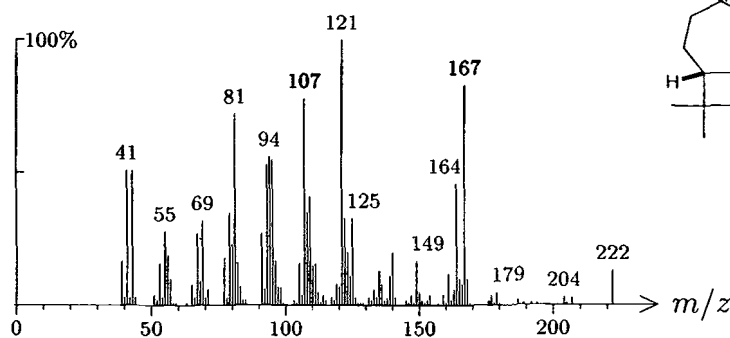
1587 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 711 051371-47-2  
globulol



1587 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 240 1432  
butyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, 2-

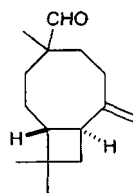
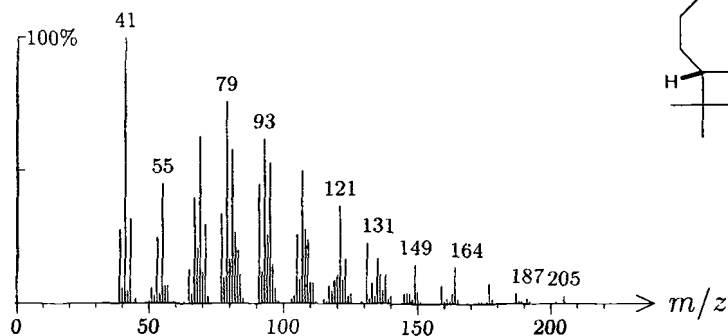
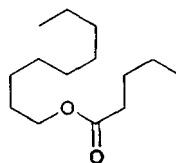
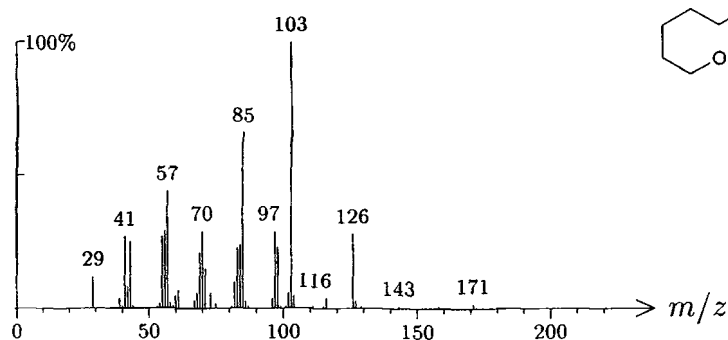


1587 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 1200  
hushinone

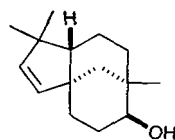
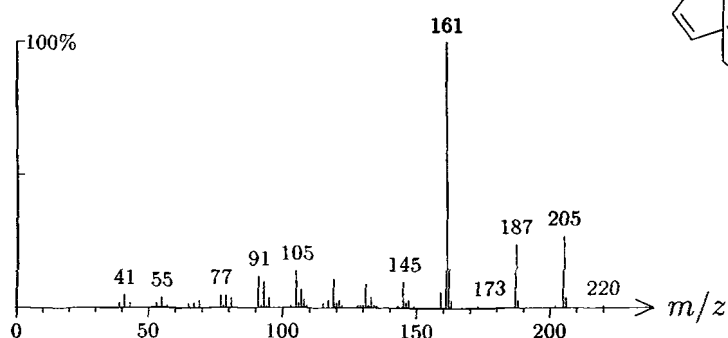


1587 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 419 001140-71-2

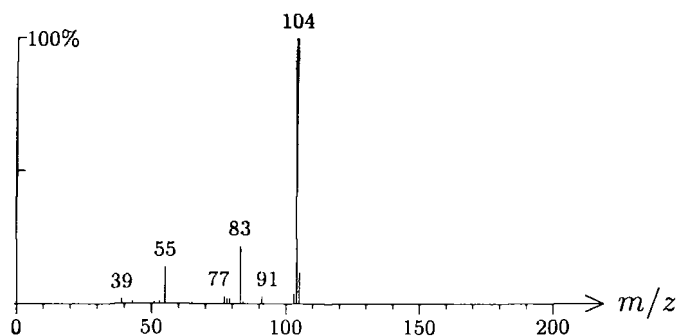
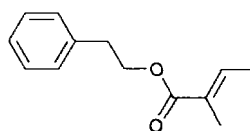
caryophyll-8(13)-en-5-al, 6(5→4)abeo-

1587 C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 228 1265 117197-08-7nonyl pentanoate, *n*-1587 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 852

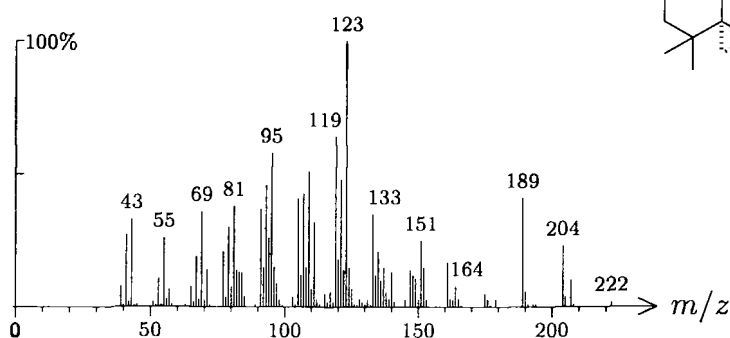
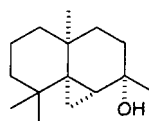
cloven-9β-ol



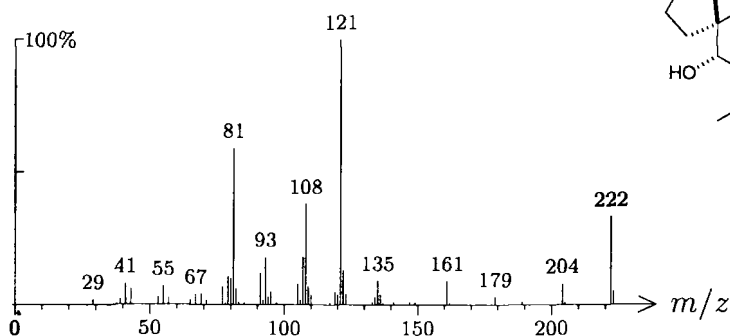
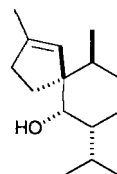
1587 C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 204 219 055719-85-2  
phenyl ethyl tiglate, 2-



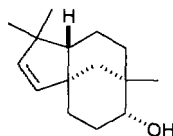
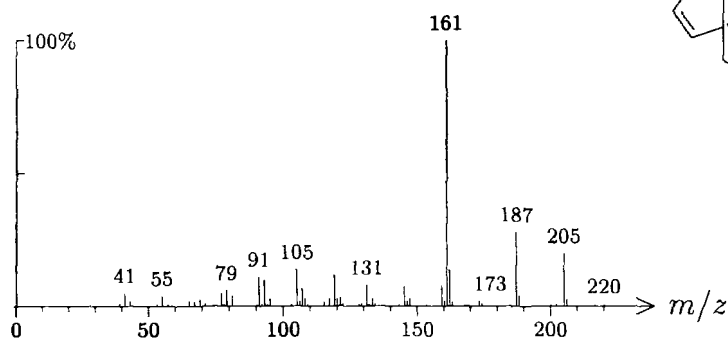
1587 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 719 078392-83-3  
thujopsan-2 $\alpha$ -ol



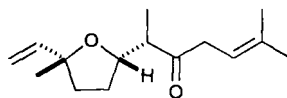
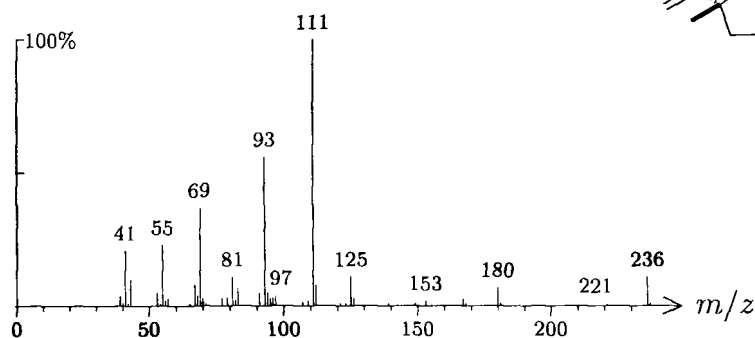
1588 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 657 072203-99-7  
gleenol



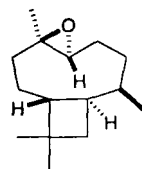
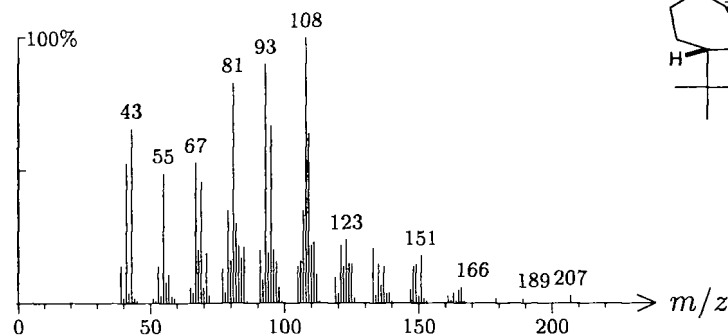
1589 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 406 092760-17-3  
cloven-9 $\alpha$ -ol



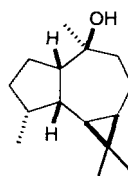
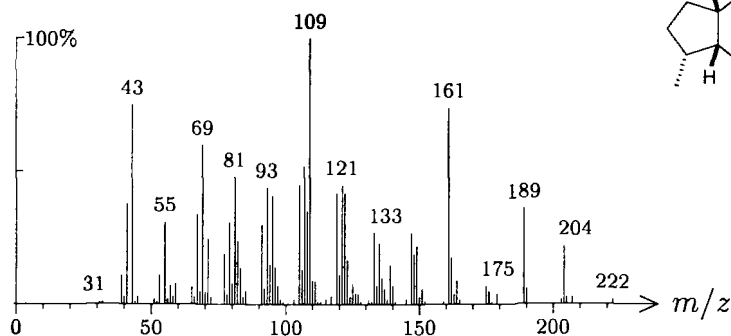
1590 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 1003 020482-11-5  
davanone, *cis*-



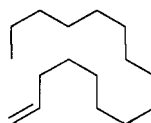
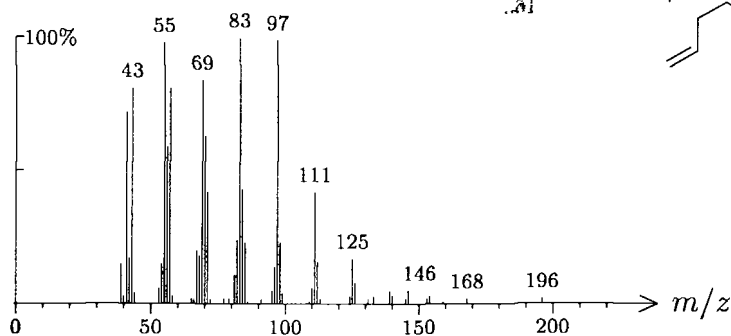
1591 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 296  
caryophyllene epoxide, dihydro-



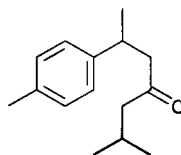
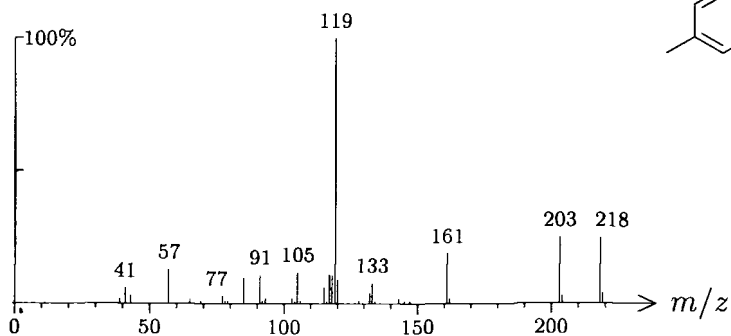
1593 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1395 000552-02-3  
viridiflorol



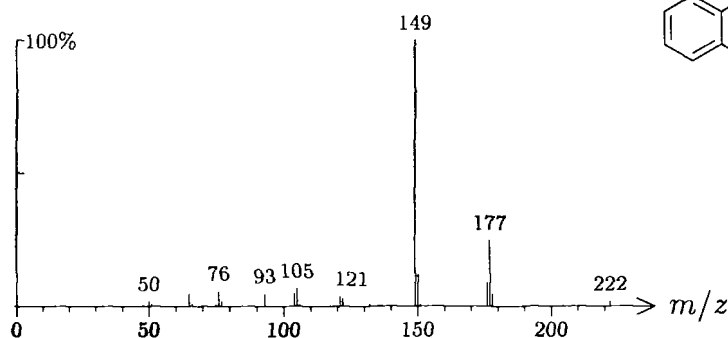
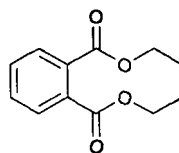
1593 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> 224 429 000629-73-2  
hexadec-1-ene



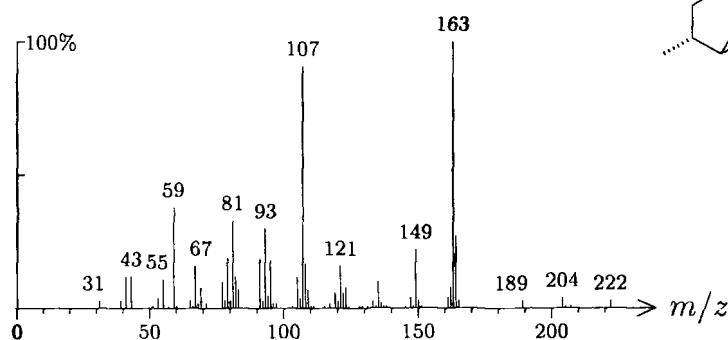
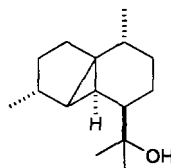
1595 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 763 004179-20-8  
turmerone, ar-dihydro-



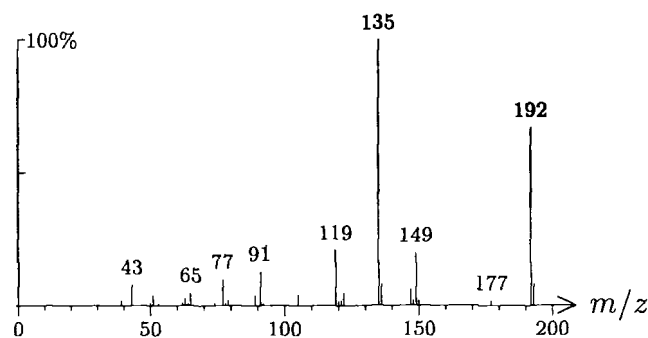
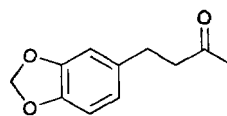
1596 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> 222 619 000084-66-2  
 plasticizer: diethyl phthalate



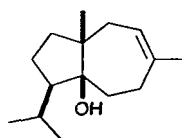
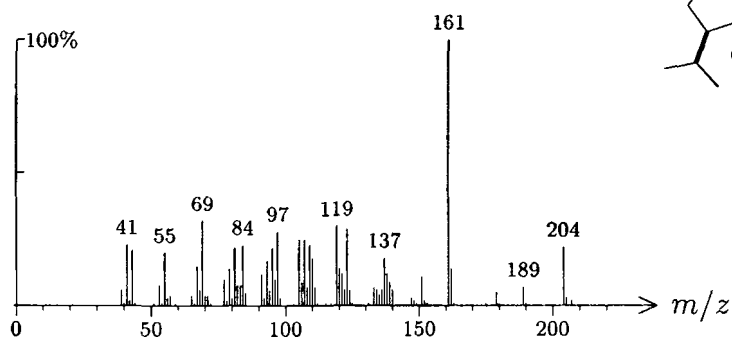
1596 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1152  
 cubebane-11-ol



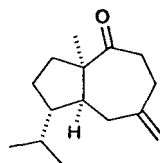
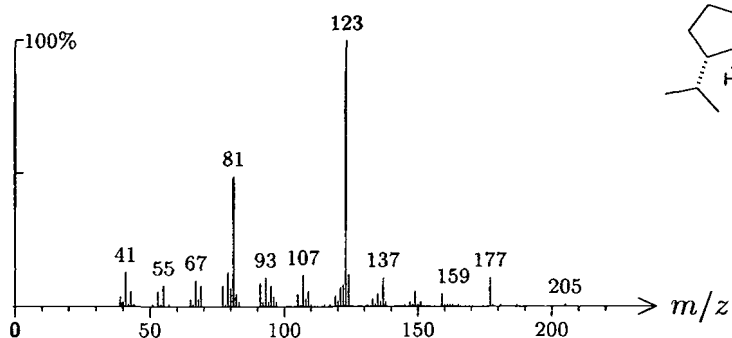
1597 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> 192 1445 055418-52-5  
 dulcinyll



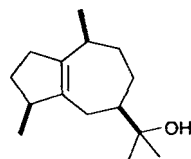
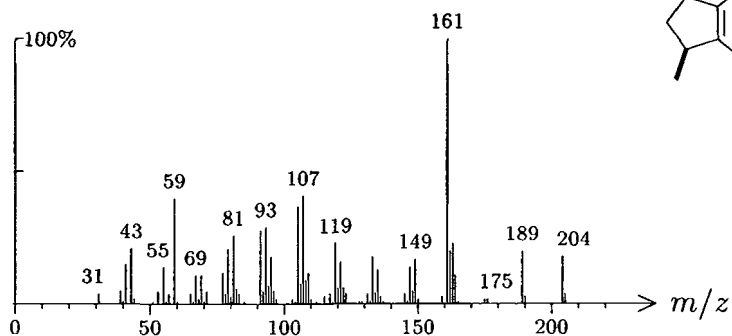
1598 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 496 000465-28-1  
carotol



1598 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 738  
salvial-4(14)-en-1-one

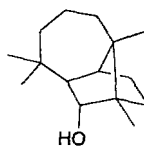
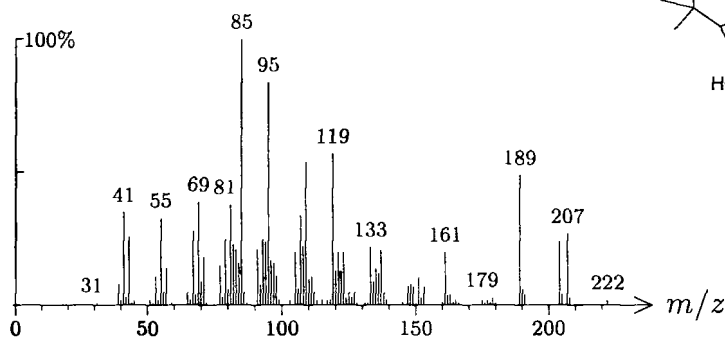


1599 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1099 000489-86-1  
guaial,  $\alpha$ -

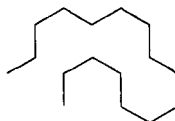
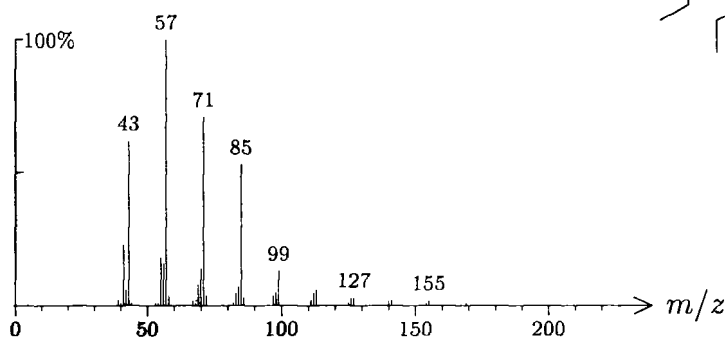




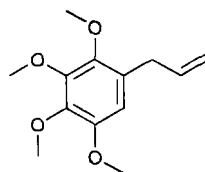
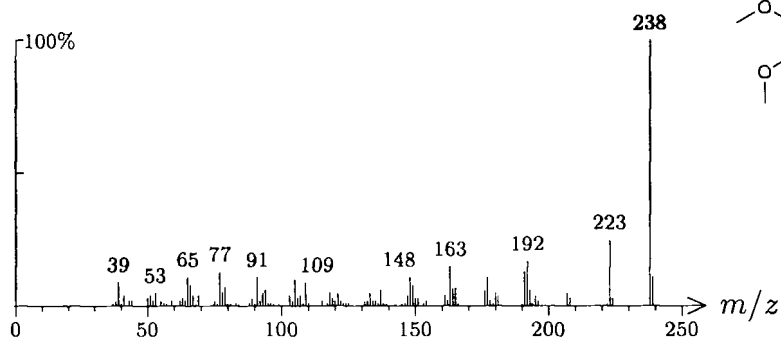
1600 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 712 000465-24-7  
longiborneol



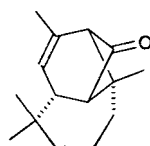
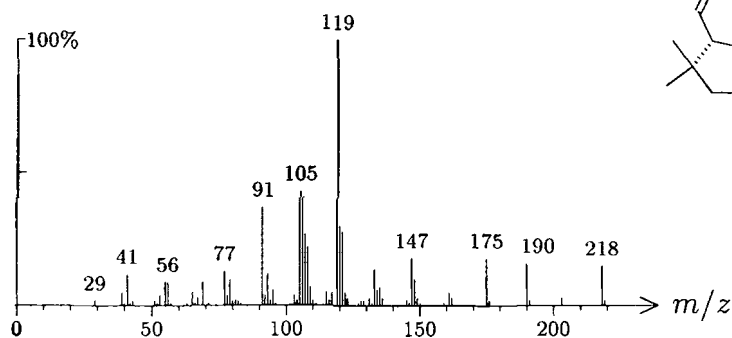
1600 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> 226 744 000544-76-3  
hexadecane, n-



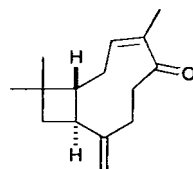
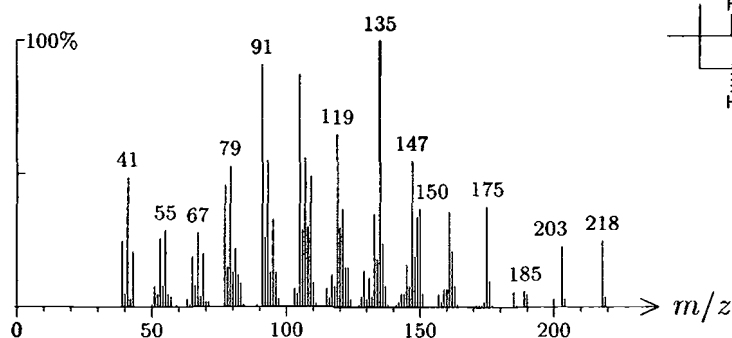
1600 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> 238 1194 015361-99-6  
benzene, 1-allyl-2,3,4,5-tetramethoxy-



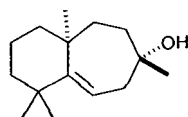
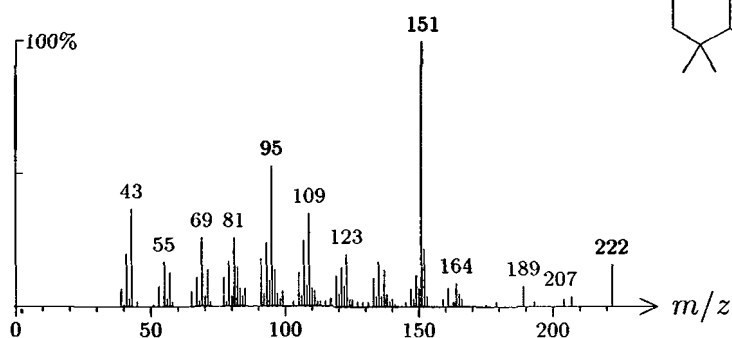
1601 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 1441 062065-10-5  
vulgarone A



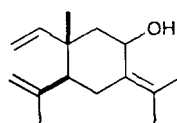
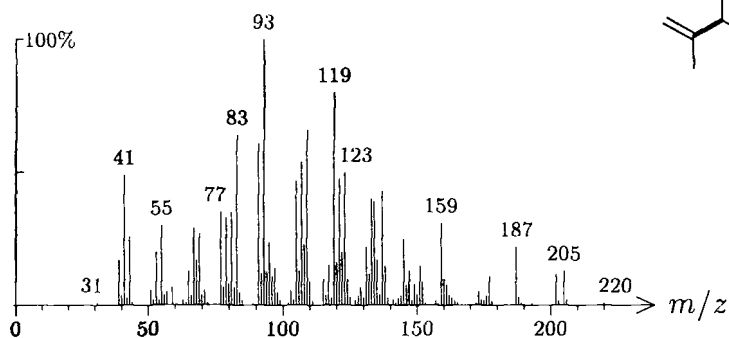
1601 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 832 061824-50-8  
caryophylla-3,8(13)-dien-5-one, (3Z)-



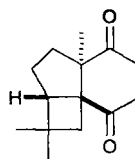
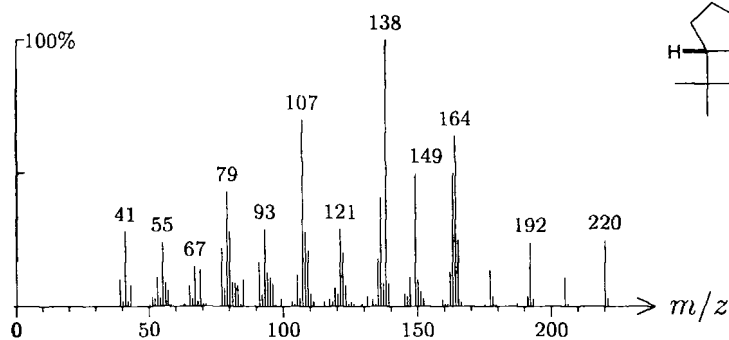
1601 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1643 006892-80-4  
widdrol



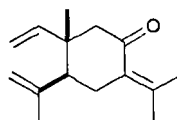
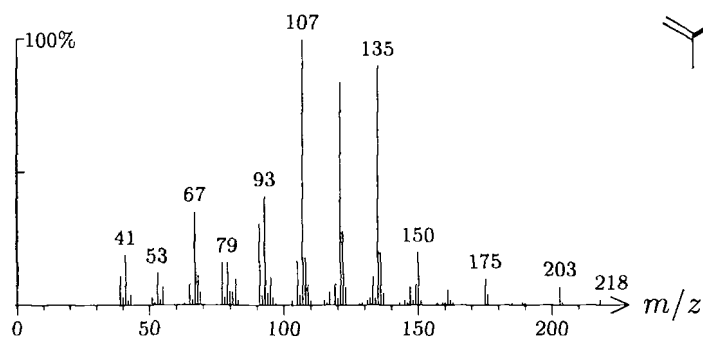
1602  $C_{15}H_{24}O$  220 903  
elemenol



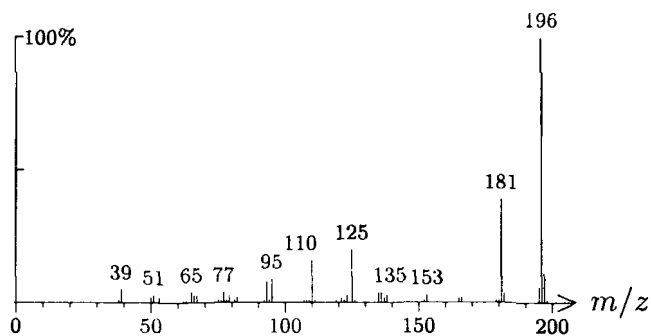
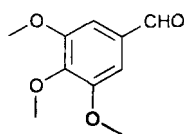
1603  $C_{14}H_{20}O_2$  220 297 064417-24-9  
panasinsendione, nor-



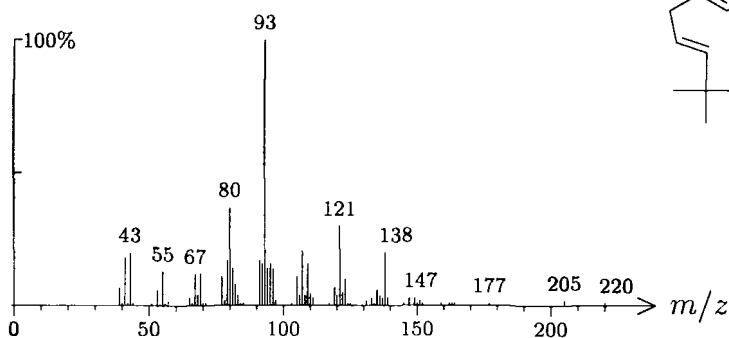
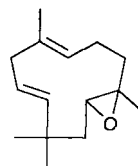
1604  $C_{15}H_{22}O$  218 875 020303-60-0  
elemenone,  $\beta$ -



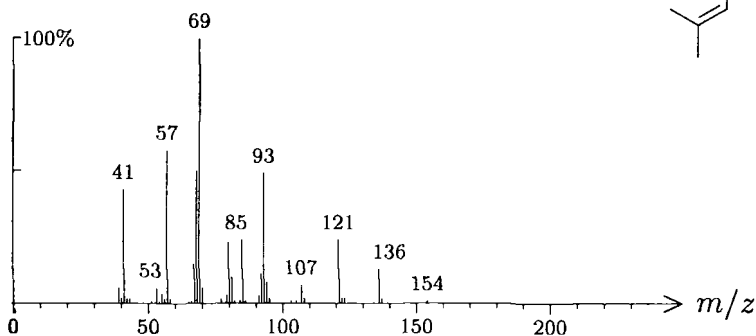
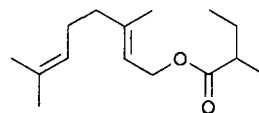
1604 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> 196 837 000086-81-7  
benzaldehyde, 3,4,5-trimethoxy-



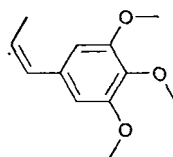
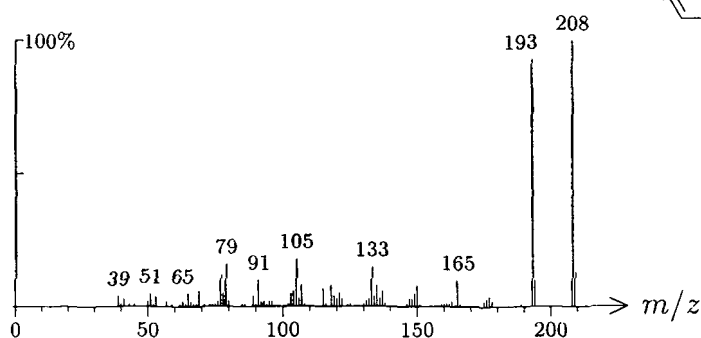
1604 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 373 019888-33-6  
humulene-2,3-epoxide



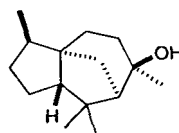
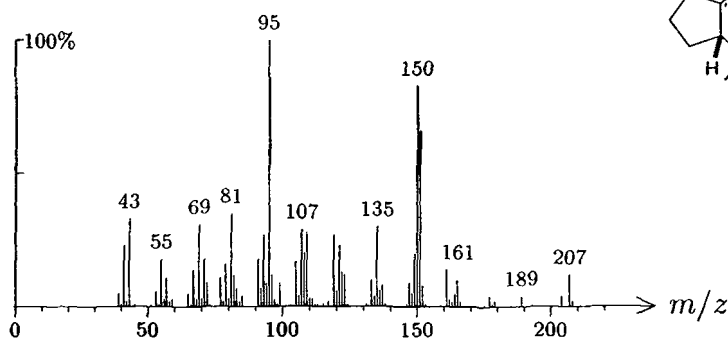
1604 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 187  
geranyl 2-methylbutanoate



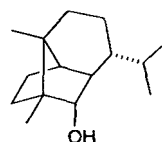
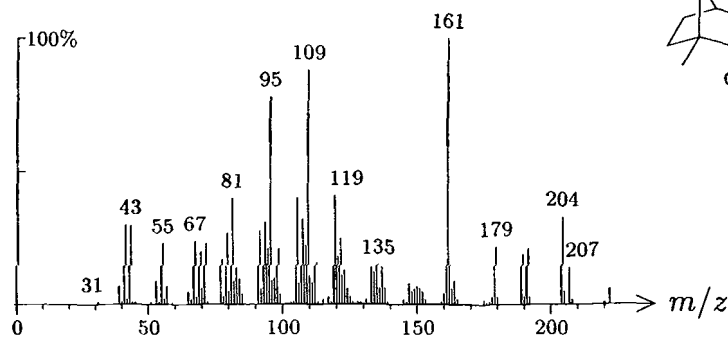
1604  $C_{12}H_{16}O_3$  208 1535  
isoelemicin, (Z)-



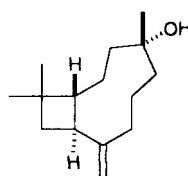
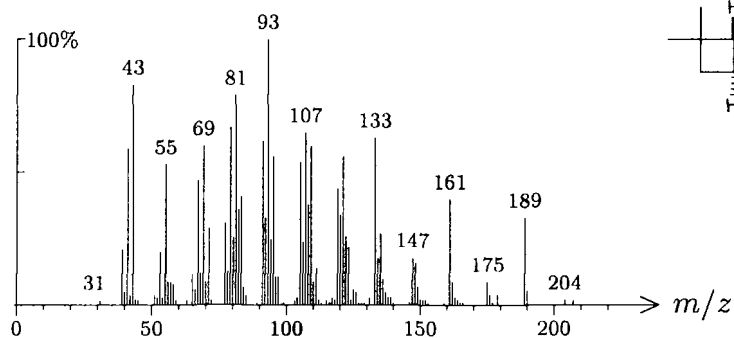
1604  $C_{15}H_{26}O$  222 87  
cedrol



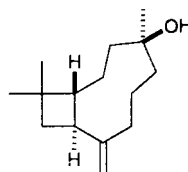
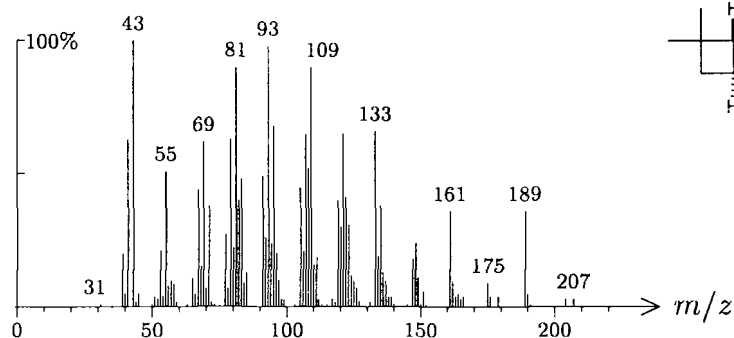
1605  $C_{15}H_{26}O$  222 1100  
copaborneol



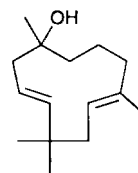
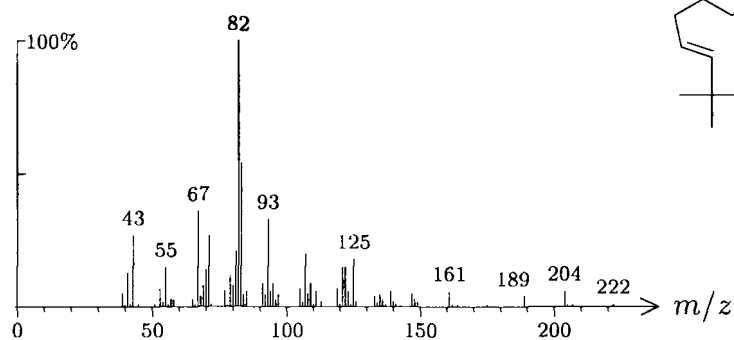
1605 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 698  
dihydrocaryophyllen-4 $\alpha$ -ol



1605 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 713  
dihydrocaryophyllen-4 $\beta$ -ol

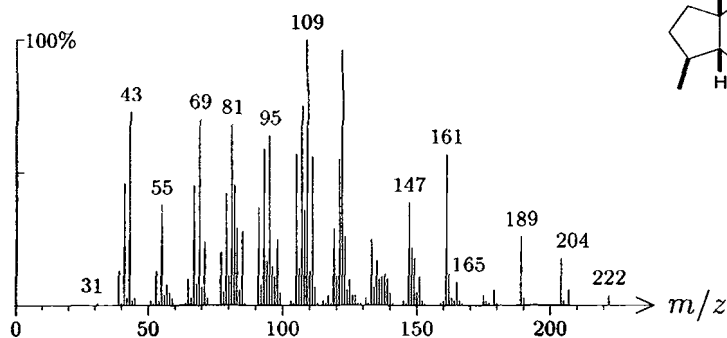
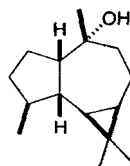


1606 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 291 024405-58-1  
humulol

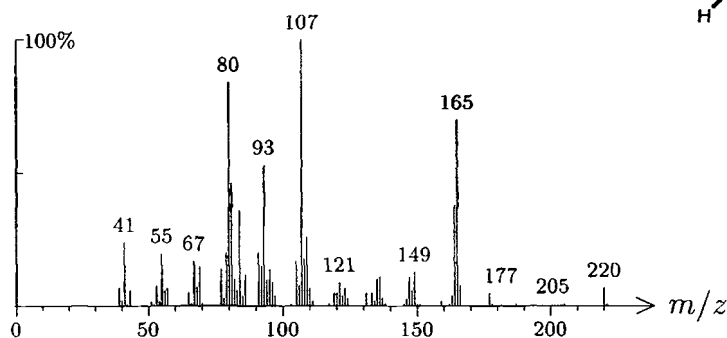
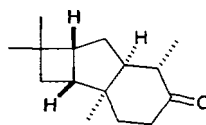
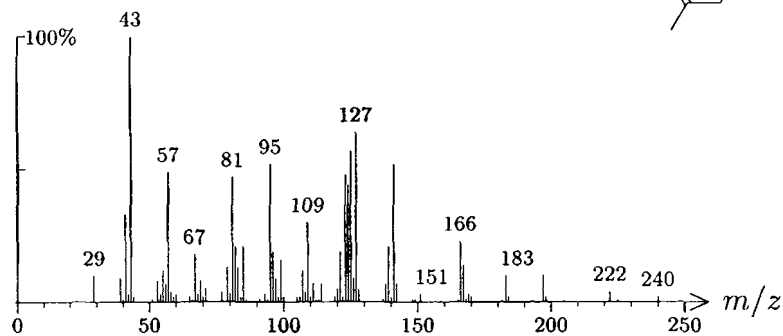
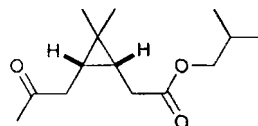


1606 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 88 000577-27-5

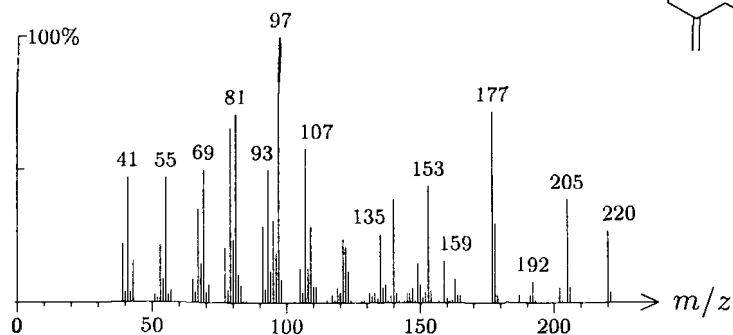
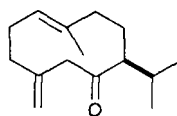
ledol

1606 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1312caryophyllan-5-one,  
(1*R*,3*S*,4*S*,8*S*,9*R*)-

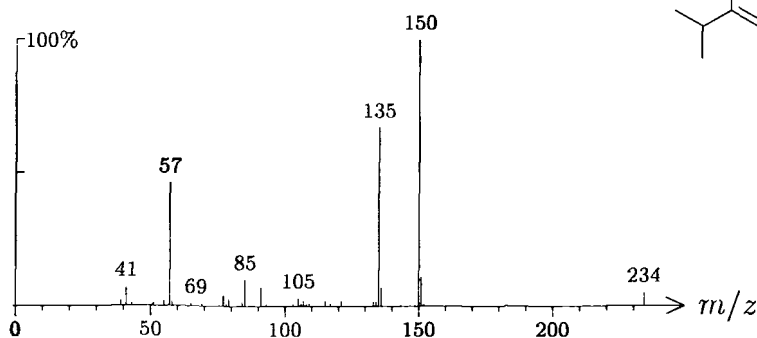
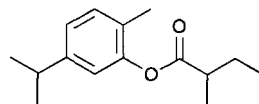
3,8-cyclo-

1607 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 240 1427butyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, *iso*-

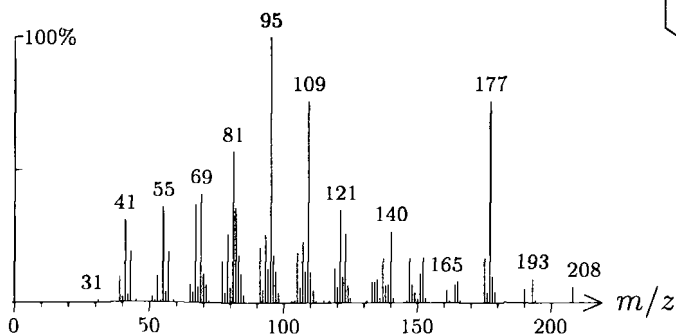
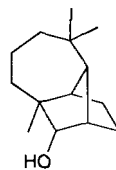
1607  $C_{15}H_{24}O$  220 893  
preisocalamendiol



1608  $C_{15}H_{22}O_2$  234 201  
carvacrol 2-methylbutanoate

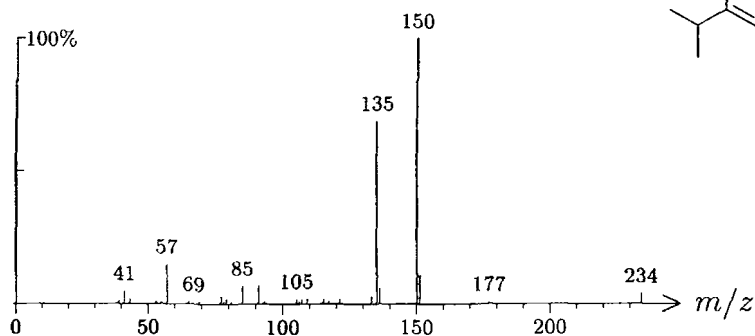
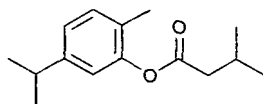


1609  $C_{14}H_{24}O$  208 714  
longicamphenilol, *iso*-

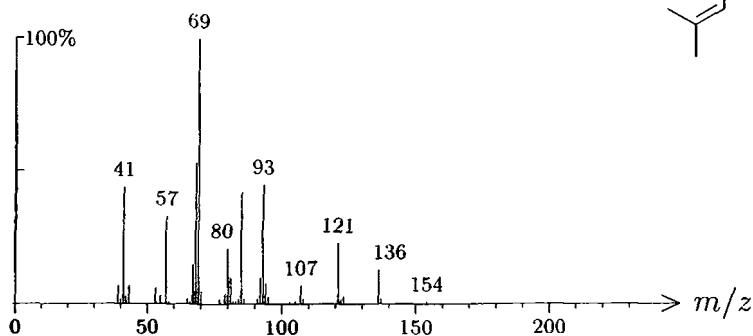
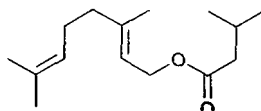




1609 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 200  
carvacrol 3-methylbutanoate

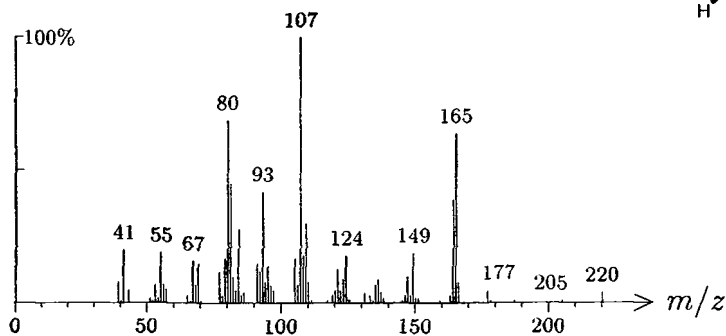
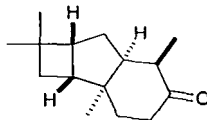


1610 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 186 000109-20-6  
geranyl 3-methylbutanoate

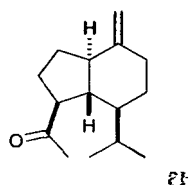
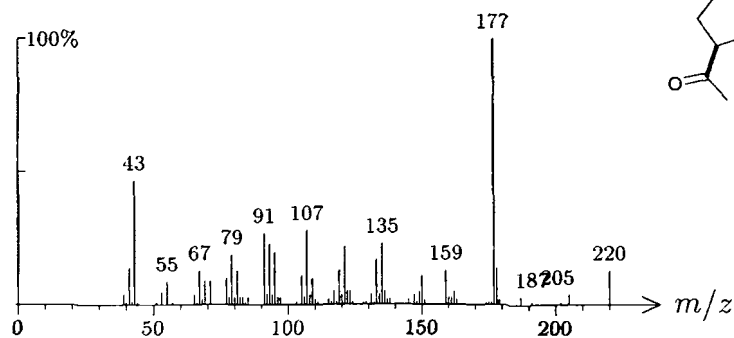


1610 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1313  
caryophyllan-5-one,  
(1*R*,3*S*,4*R*,8*S*,9*R*)-

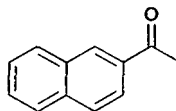
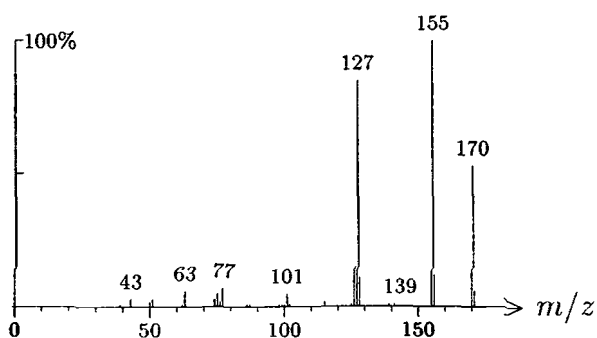
3,8-cyclo-



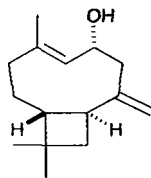
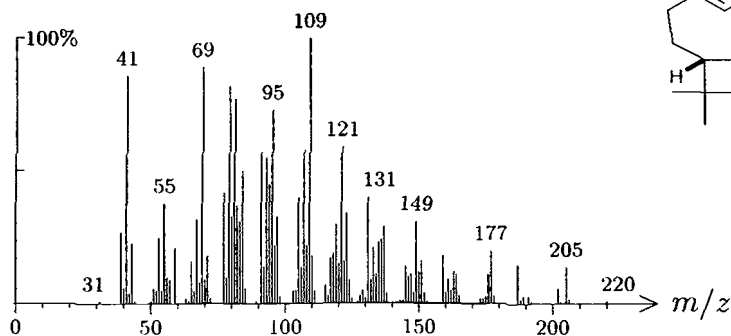
1610 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 671 028305-60-4  
oplopenone,  $\beta$ -



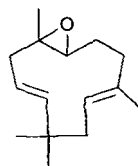
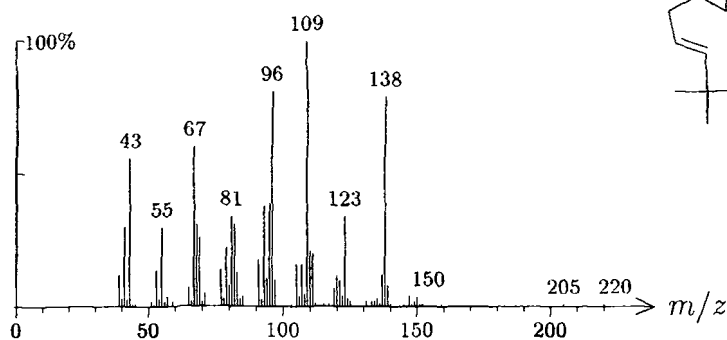
1611 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O 170 1598 000093-08-3  
2-naphthyl methyl ketone



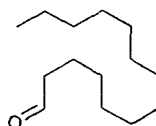
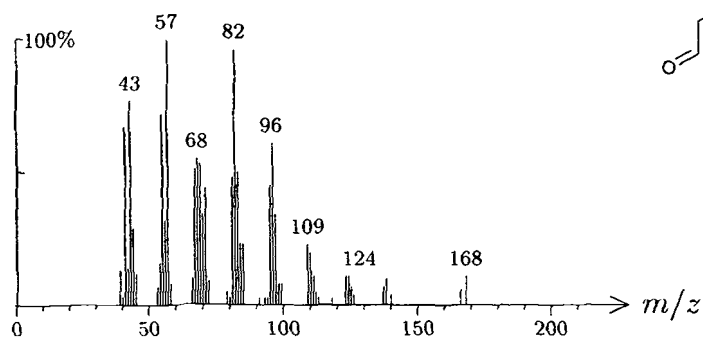
1611 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1198  
caryophyllene, 6-hydroxy-, (1*R*,6*R*,9*S*)-



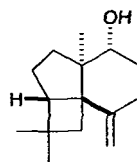
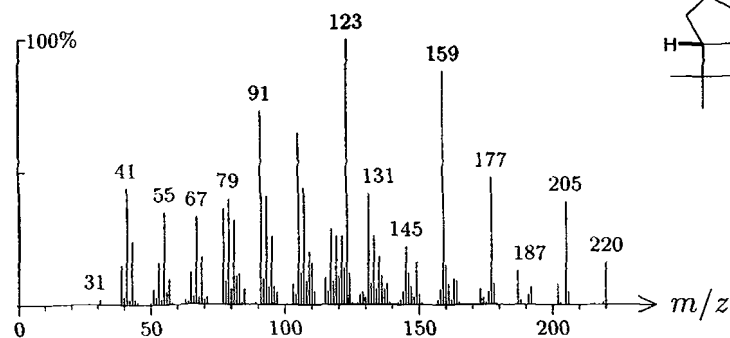
1612 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 375 019888-34-7  
humulene-6,7-epoxide



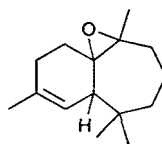
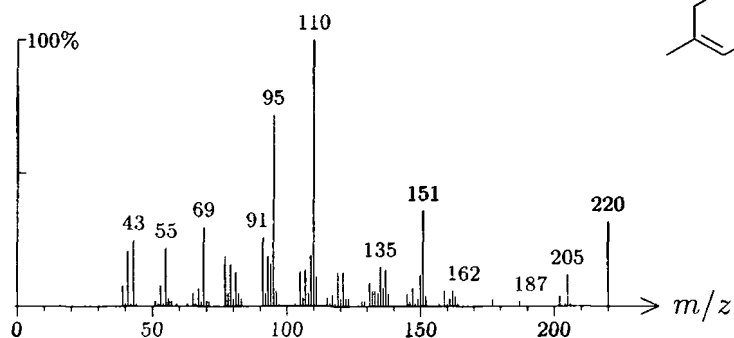
1613 C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O 212 476 000124-25-4  
tetradecanal



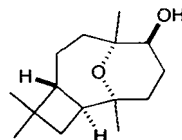
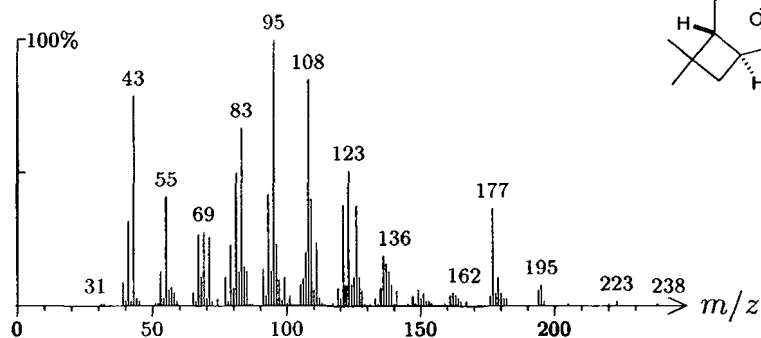
1614 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 699 112766-61-7  
panasinsen-5 $\alpha$ -ol,  $\beta$ -



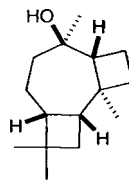
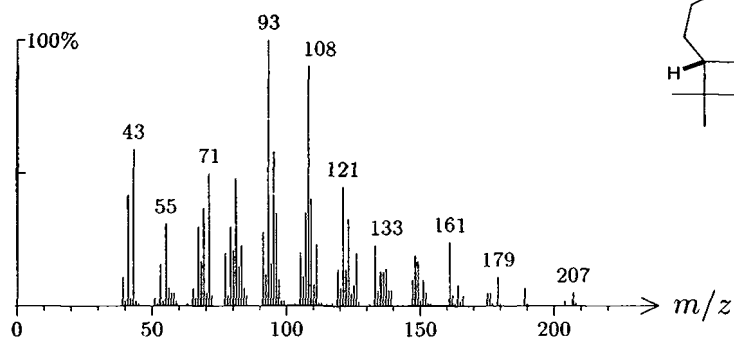
1614 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 764 057819-73-5  
himachalene,  $\beta$ -, epoxide-



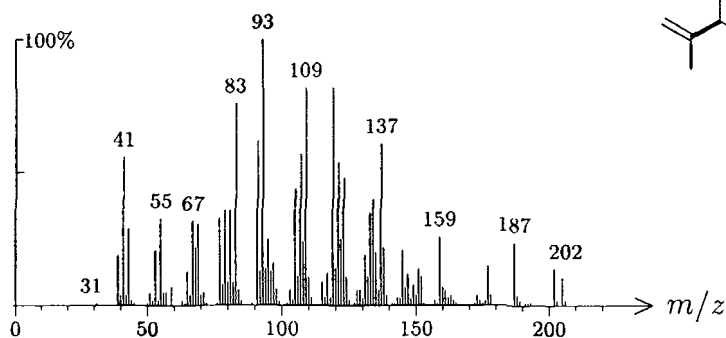
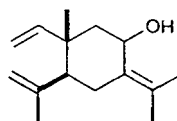
1615 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 838  
caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\beta$ -hydroxy-



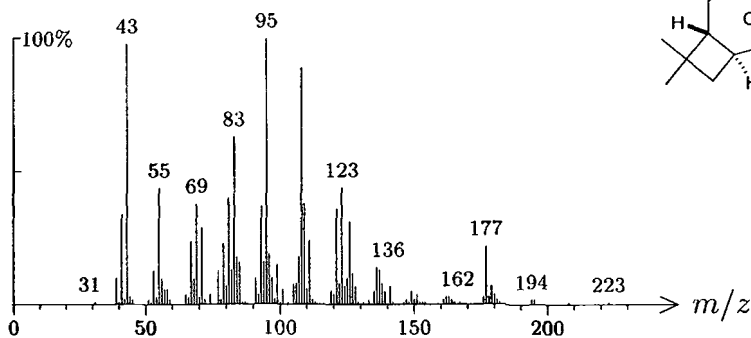
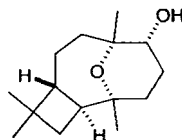
1615 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 827 072188-51-3  
korajol



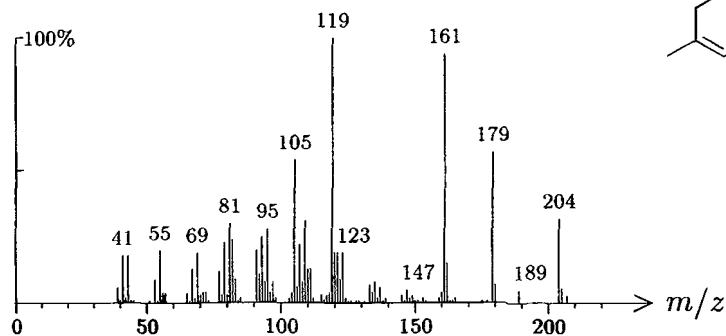
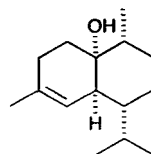
1615  $C_{15}H_{24}O$  220 904  
elemenol (isomer)



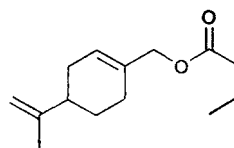
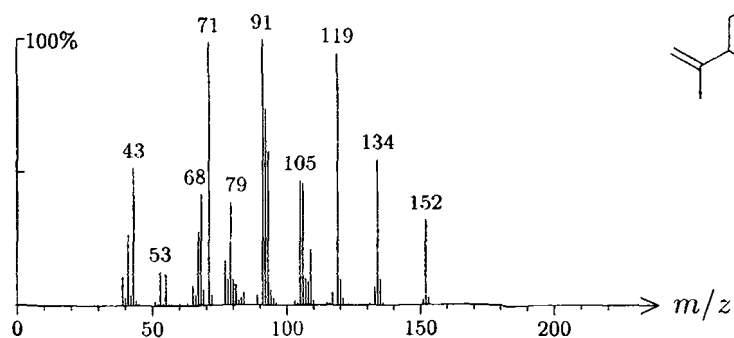
1617  $C_{15}H_{26}O_2$  238 715 103109-04-2  
caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -hydroxy-



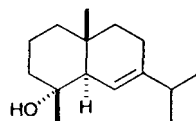
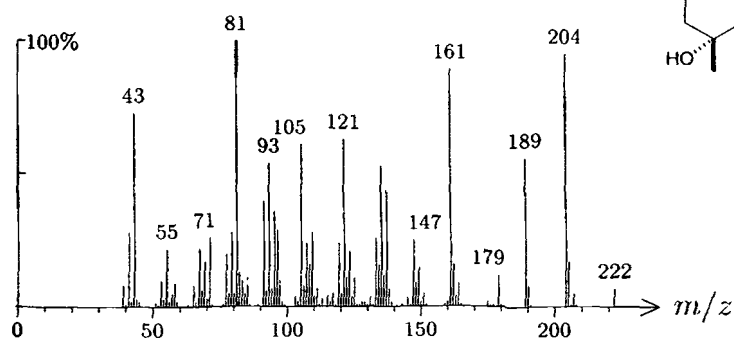
1618  $C_{15}H_{26}O$  222 220 073365-77-2  
cubenol, 1,10-di-*epi*-



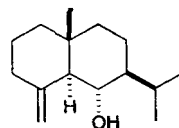
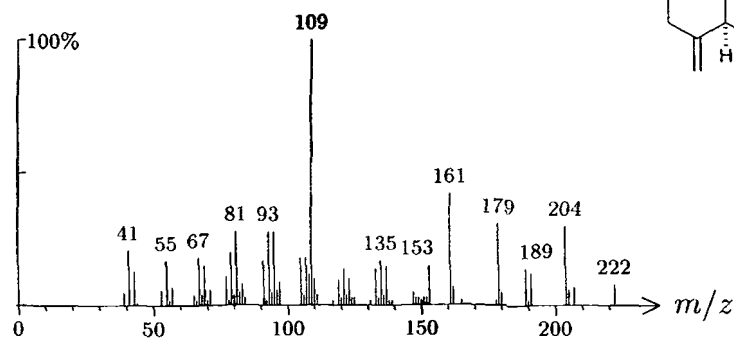
1620 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 163  
perilla alcohol butanoate



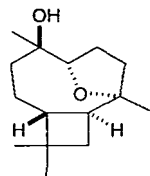
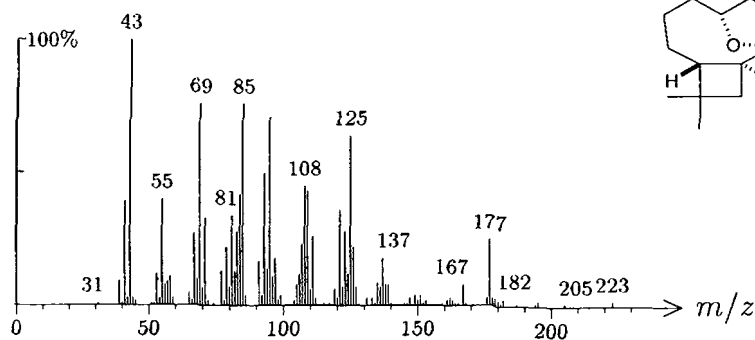
1620 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 453 118173-08-3  
selin-6-en-4-ol



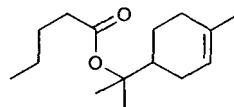
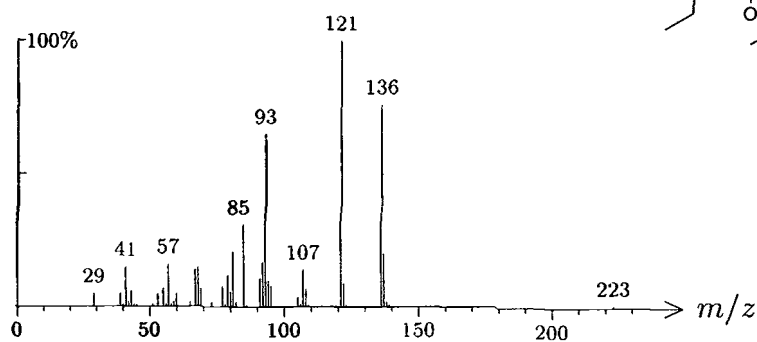
1620 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1133 030951-17-8  
junenol



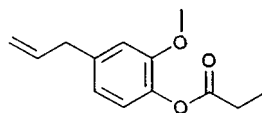
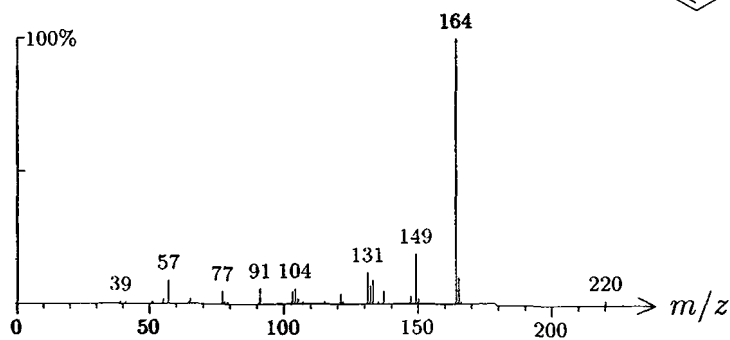
1621  $C_{15}H_{26}O_2$  238 700  
 caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-4 $\beta$ -hydroxy-



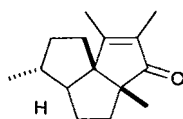
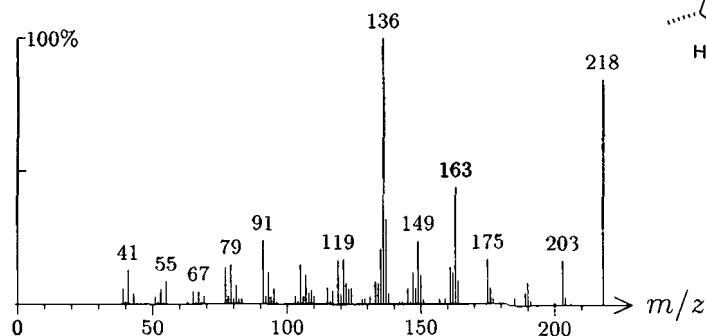
1621  $C_{15}H_{26}O_2$  238 1340  
 terpineol pentanoate,  $\alpha$ -



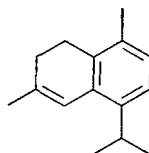
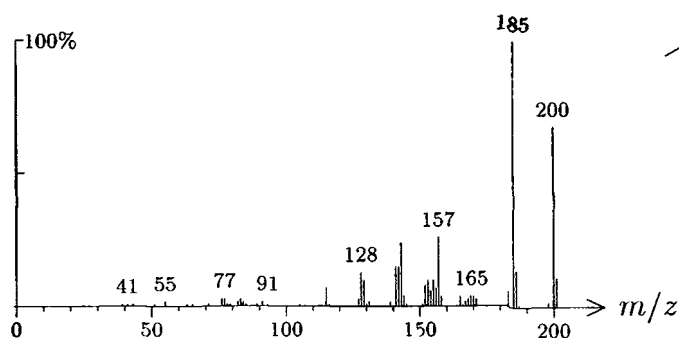
1623  $C_{13}H_{16}O_3$  220 123  
 eugenol propionate



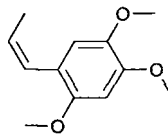
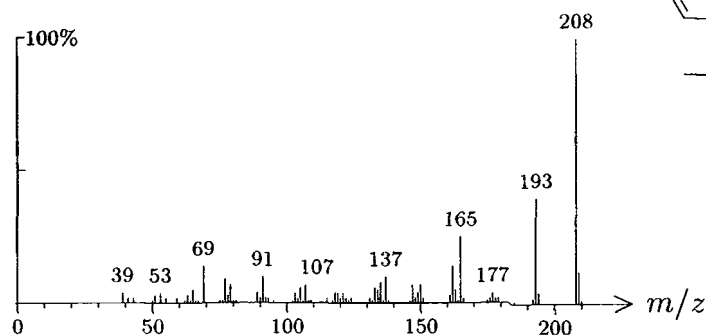
1624 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 788  
silphiperfol-6-en-5-one



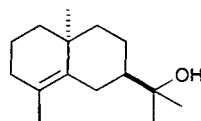
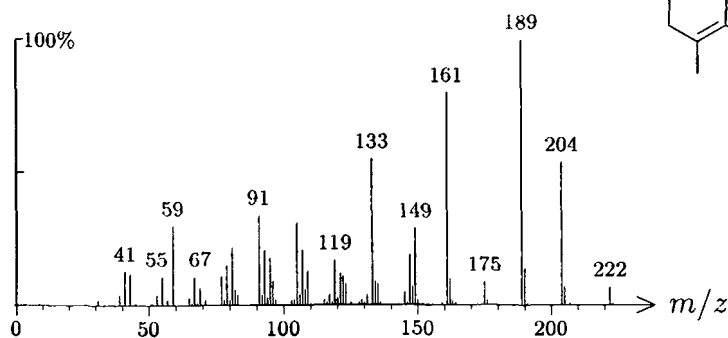
1624 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> 200 796 020129-39-9  
corocalene,  $\alpha$ -



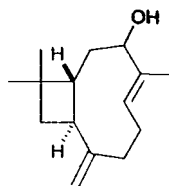
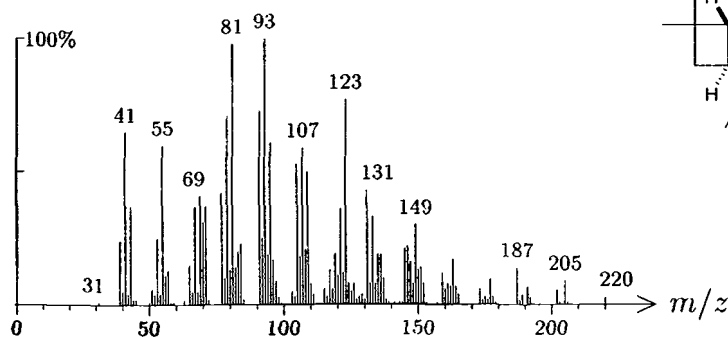
1625 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 208 1366 005273-86-9  
asarone, (Z)-



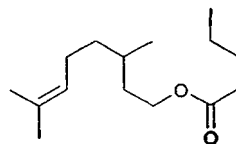
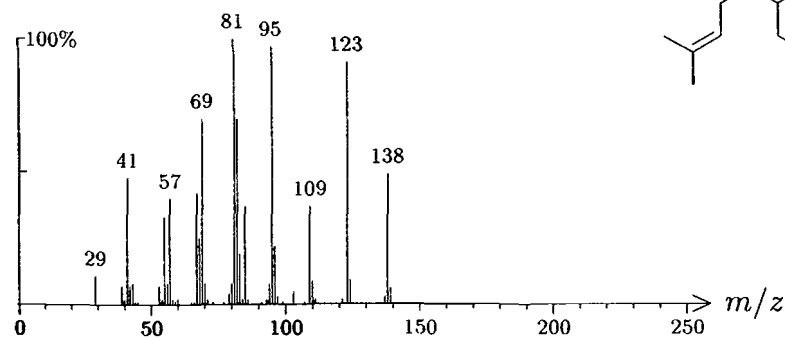


1625 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 221 015051-81-7eudesmol, 10-*epi*- $\gamma$ -1625 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 905

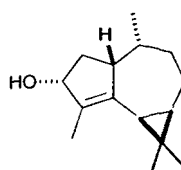
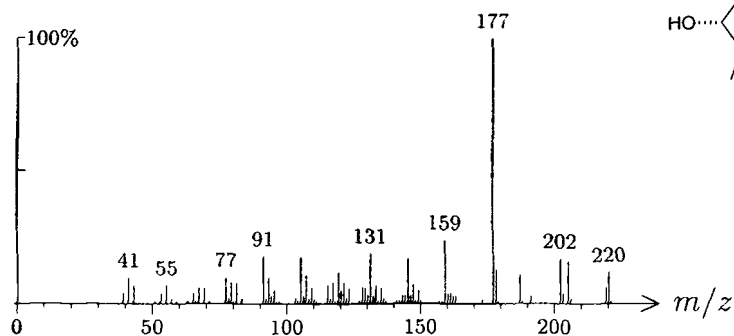
caryophyllene, 3-hydroxy- (isomer 1)

1625 C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 240 1341 007540-53-6

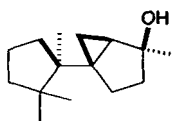
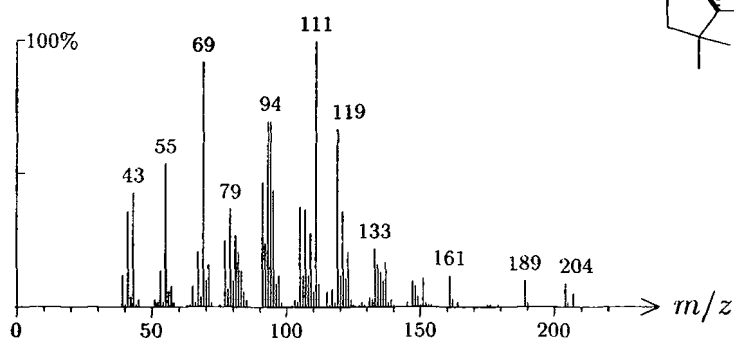
citronellyl pentanoate



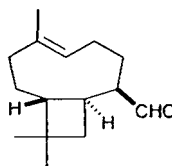
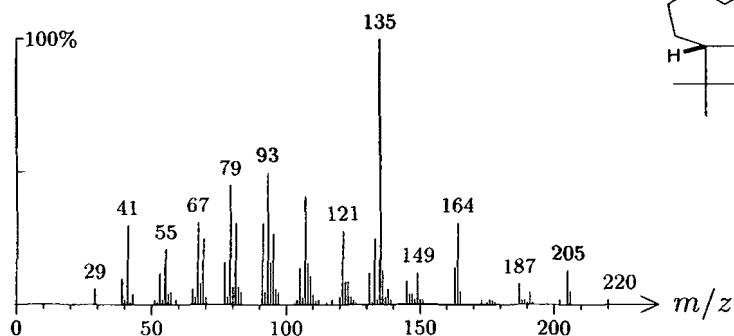
1627 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 902  
cyclocolorenol



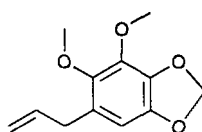
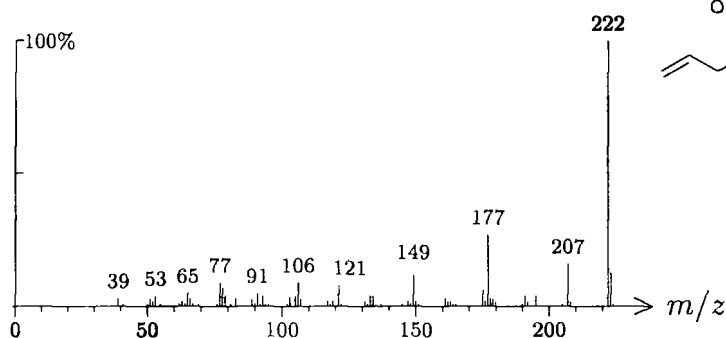
1627 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 687  
microbiotol



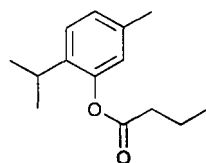
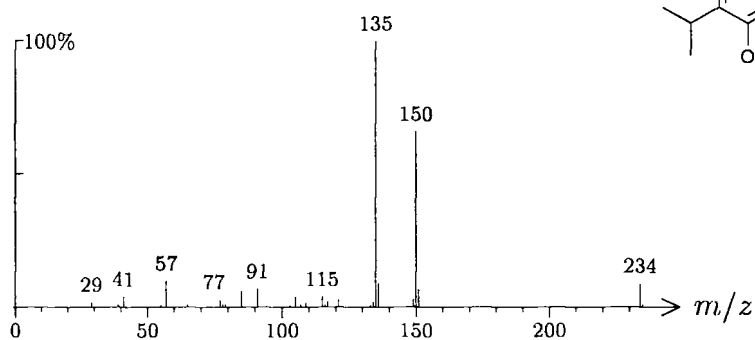
1628 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1071 088395-49-7  
caryophyll-4-en-13-al, (8*R*-)



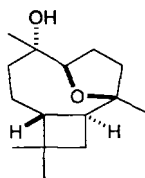
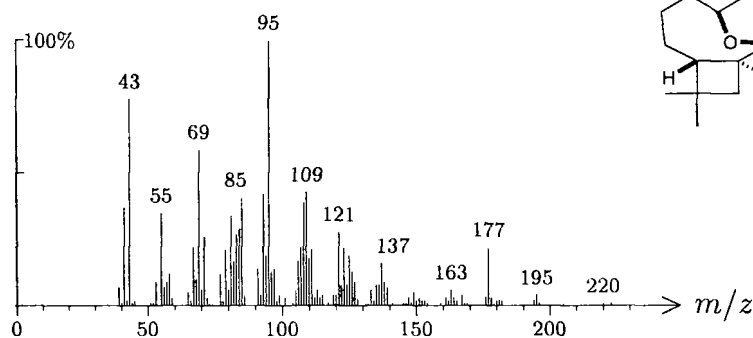
1628 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> 222 1492 000484-31-1  
dill apiol



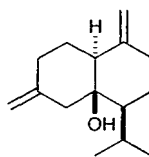
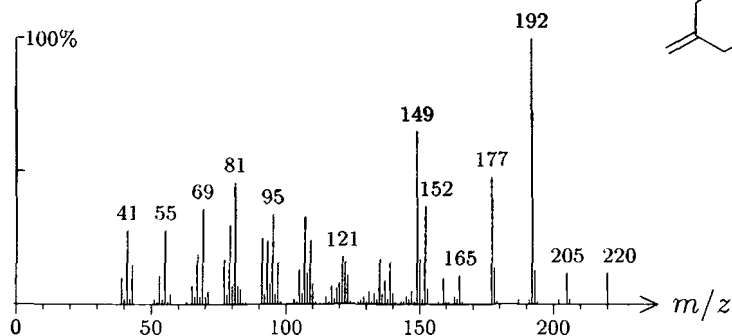
1629 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 1342  
thymol pentanoate



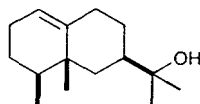
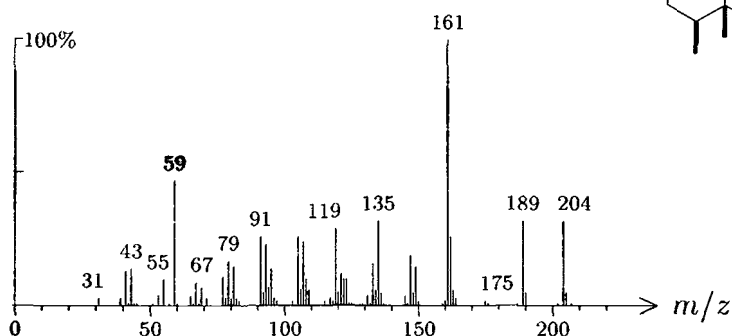
1629 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 716  
caryophyllane, 5β,8β-epoxy-, 4α-hydroxy-



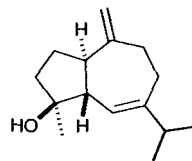
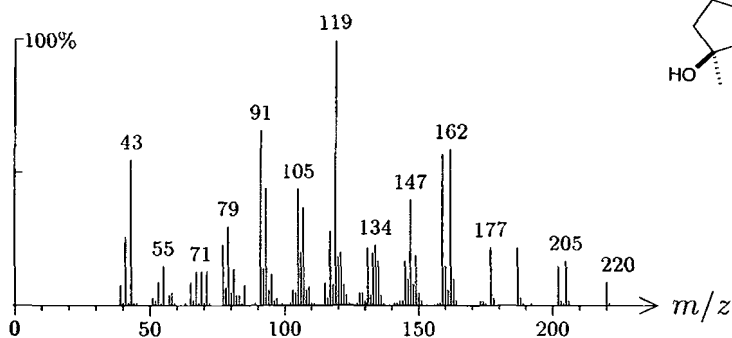
1631 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 894  
dehydroisocalamendiol



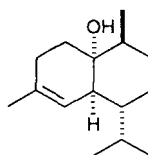
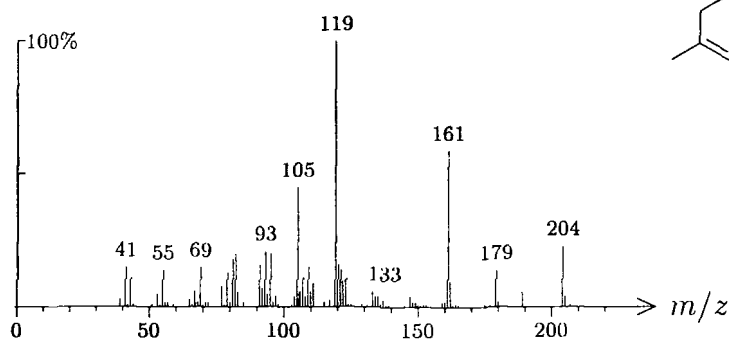
1631 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 646 010219-71-3  
eremoligenol



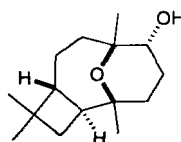
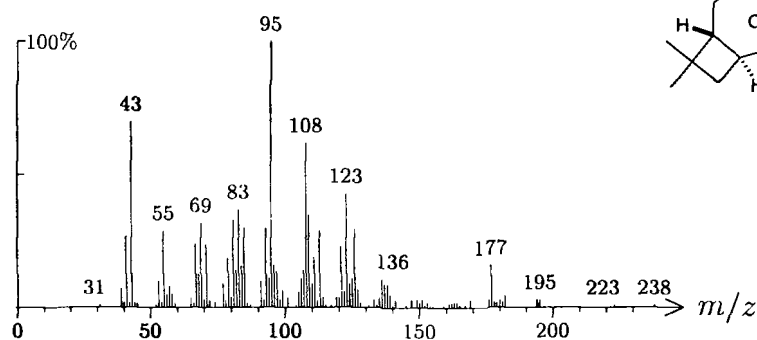
1632 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 813  
guaia-6,10(14)-dien-4-β-ol



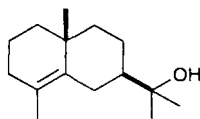
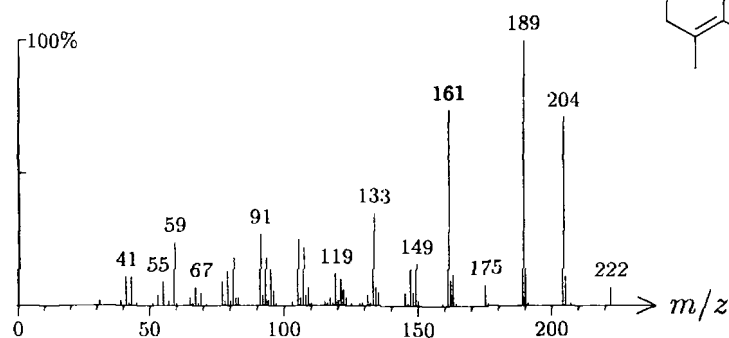
1632 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 223 019912-67-5  
cubenol, 1-*epi*-



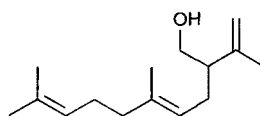
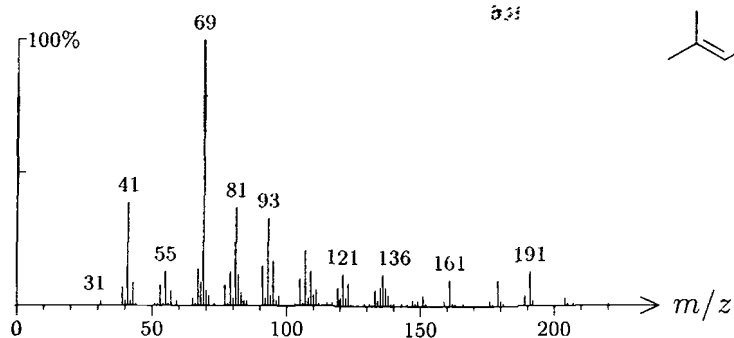
1633 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 776  
caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-5 $\alpha$ -hydroxy-



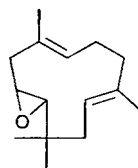
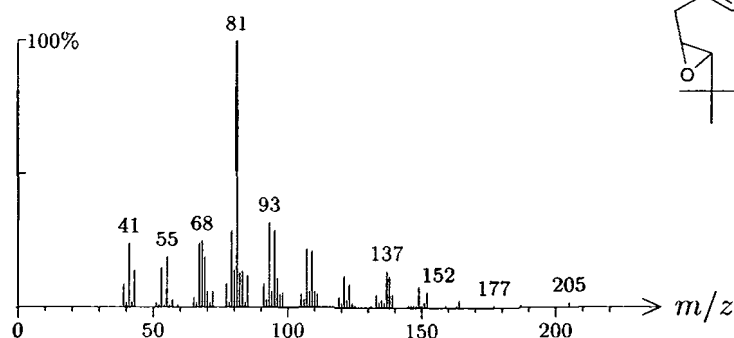
1633 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 679 001209-71-8  
eudesmol,  $\gamma$ -



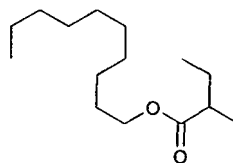
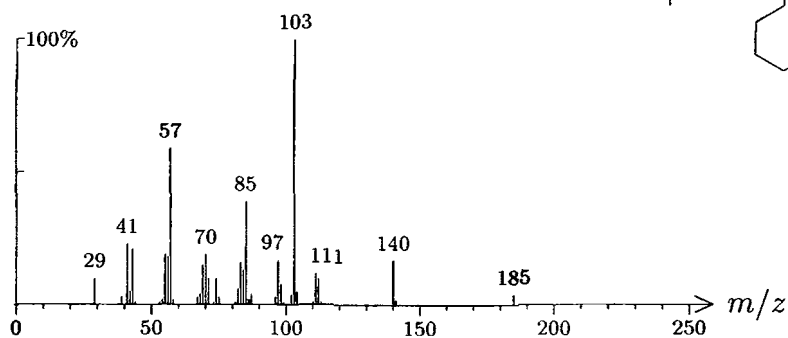
1633 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 980 120707-27-9  
 sesquilavandulol, (*E*)-



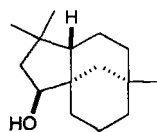
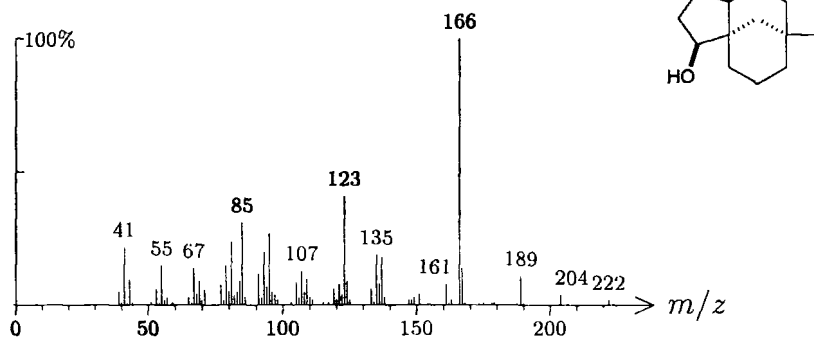
1634 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 374 021624-36-2  
 humulene-9,10-epoxide



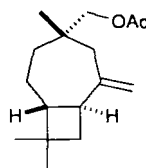
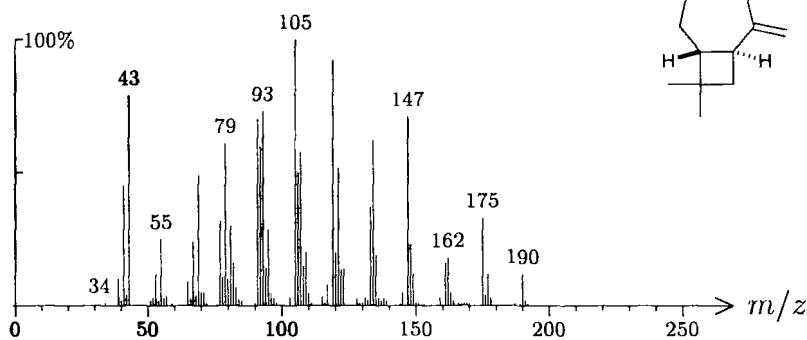
1634 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 242 1290  
 decyl 2-methylbutanoate, *n*-



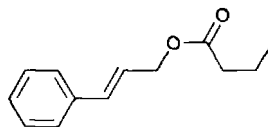
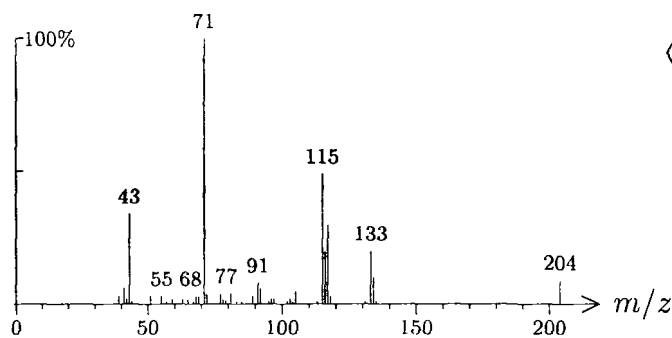
1635 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 392 094669-99-3  
clovan-2 $\beta$ -ol



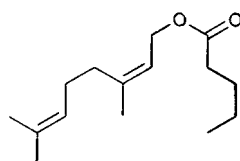
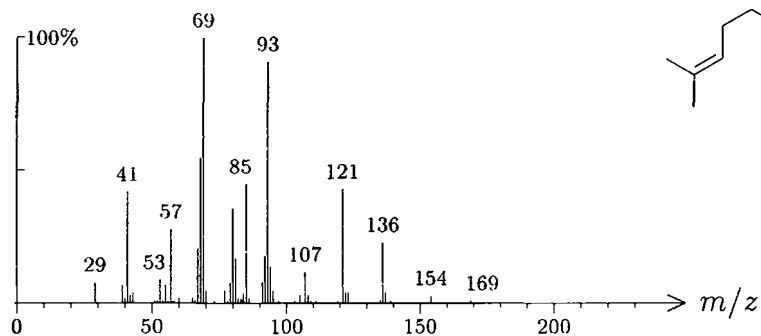
1635 C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 250 1199  
birkenyl acetate



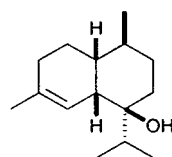
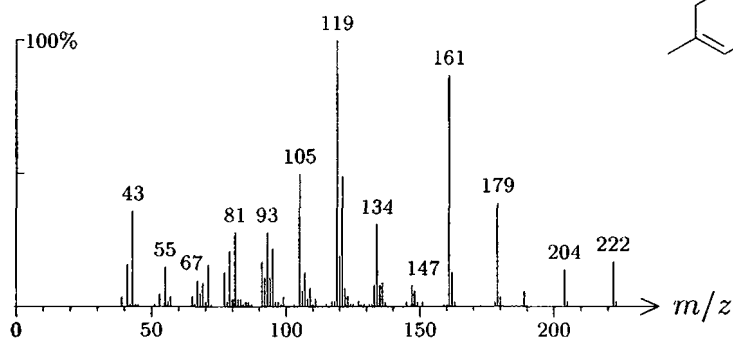
1635 C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 204 164 000103-61-7  
cinnamyl butanoate, (*E*)-



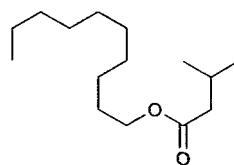
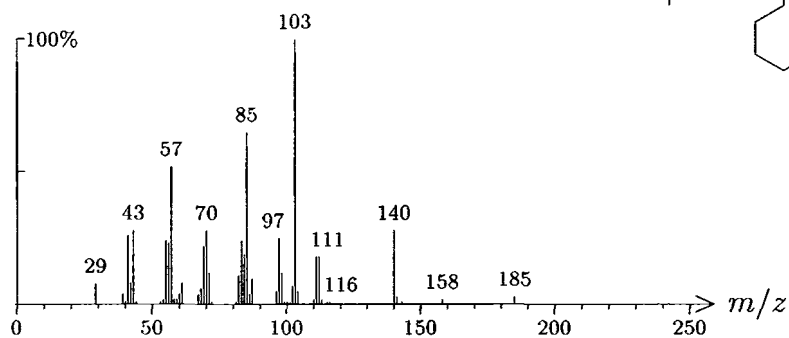
1636 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 1343  
neryl pentanoate



1636 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1114 217650-27-6  
amorph-4-en-7-ol

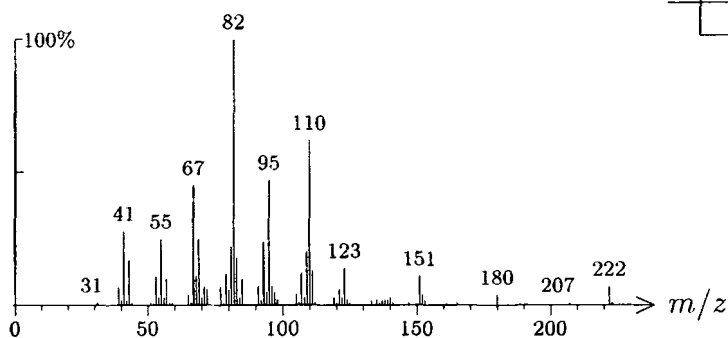
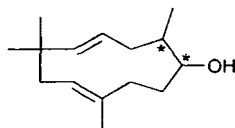


1639 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 242 1289  
decyl 3-methylbutanoate, n-

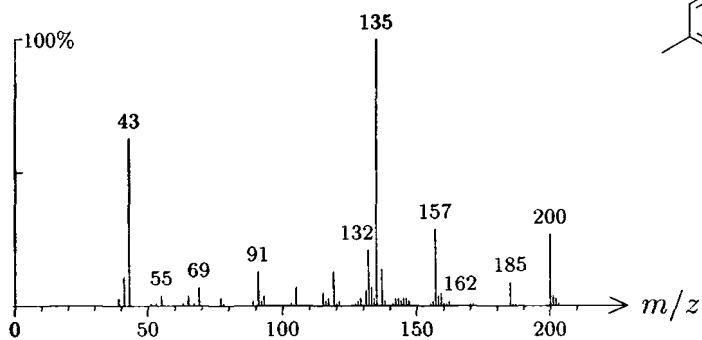
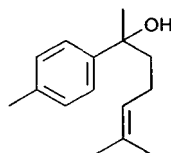




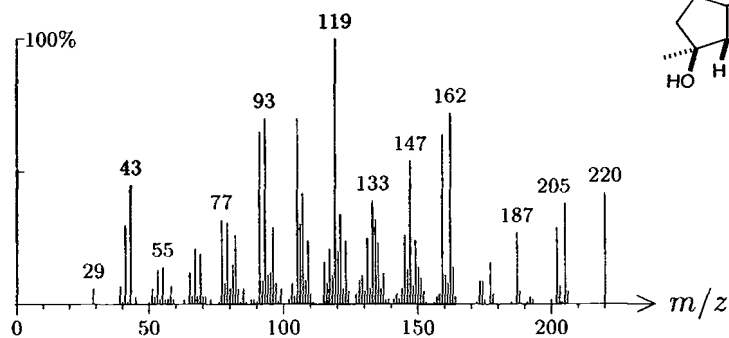
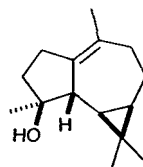
1639 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 336 053643-42-8  
dihydrohumulenol-A



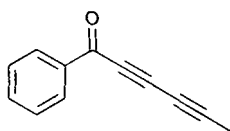
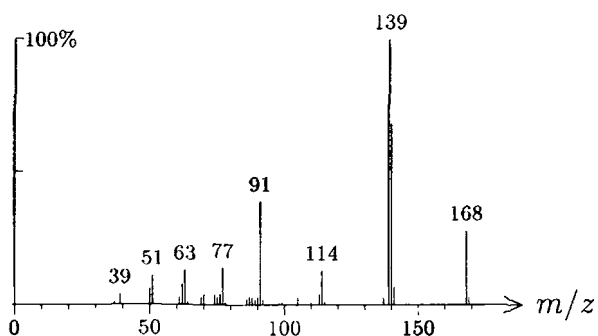
1639 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 520 092691-77-5  
gossonorol



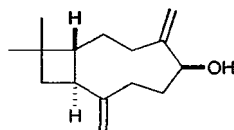
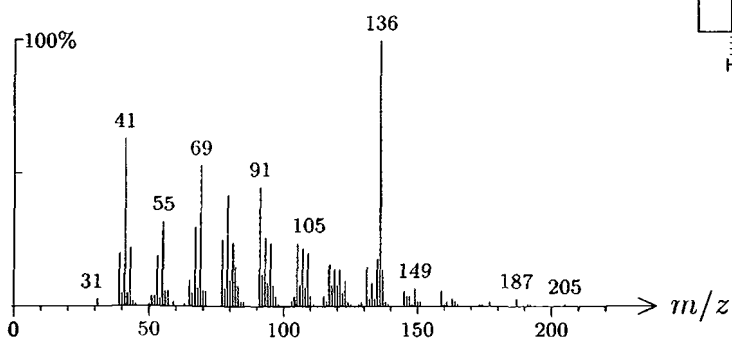
1640 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1420  
isopathulenol



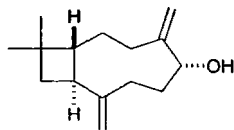
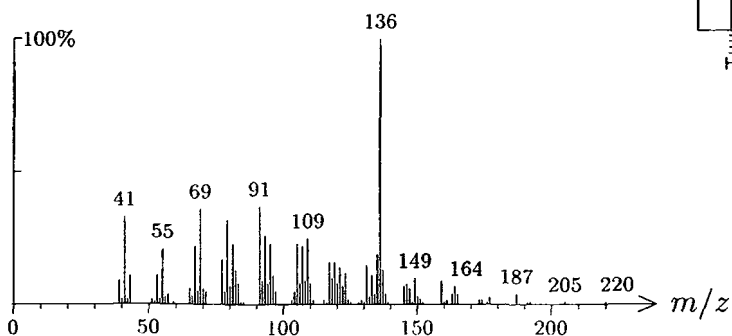
1640 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O 168 1128 000495-74-9  
capillin



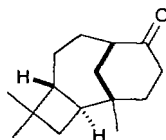
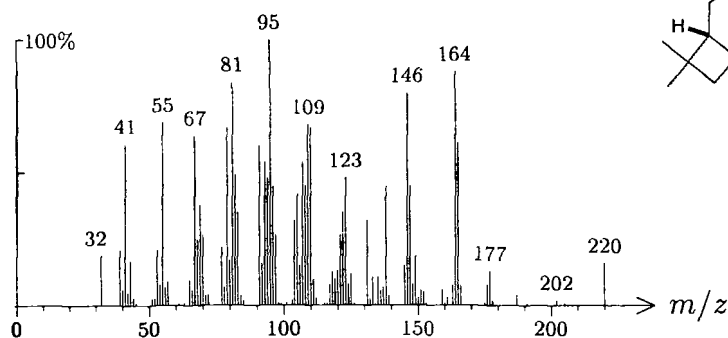
1641 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 410 019431-80-2  
caryophylla-4(12),8(13)-diene-5β-ol



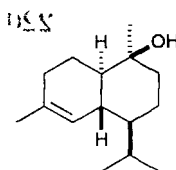
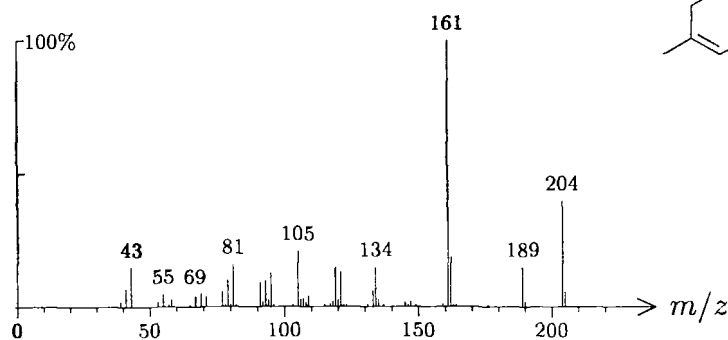
1641 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 407 038284-26-3  
caryophylla-4(12),8(13)-diene-5α-ol



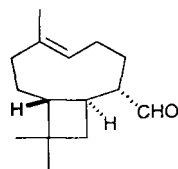
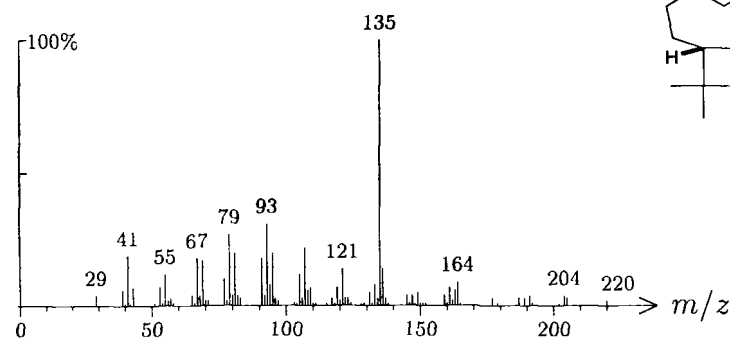
1641 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 403  
isocaryolan-9-one



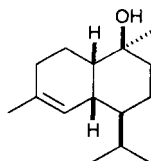
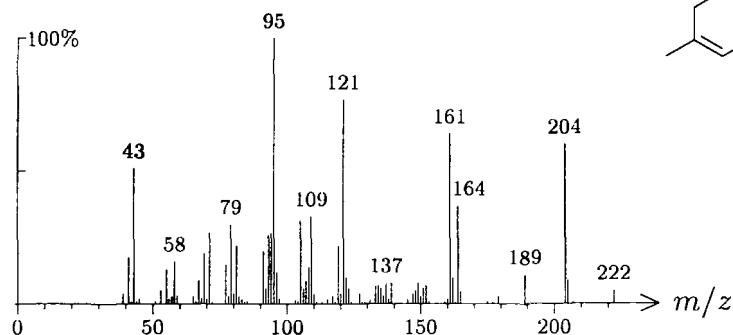
1643 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1059 005937-11-1  
cadinol, T-



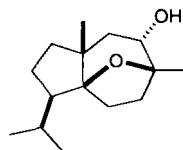
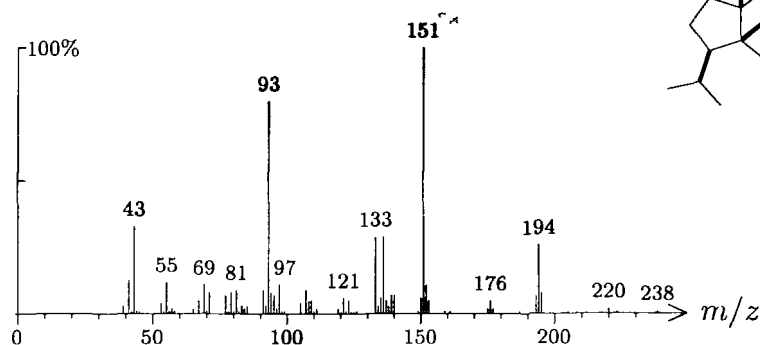
1644 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1072 088424-68-4  
caryophyll-4-en-13-al, (8*S*-)



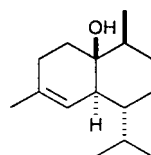
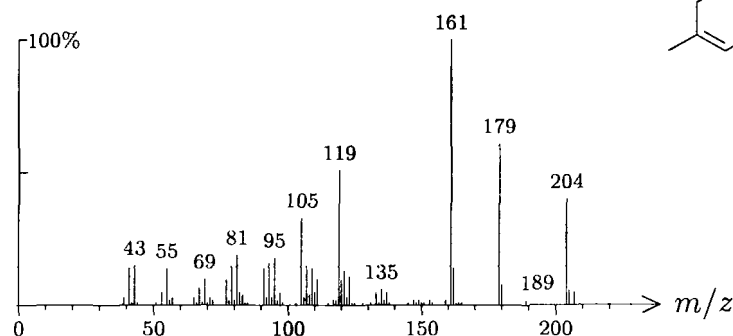
1644 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1060 019912-62-0  
muurolol, T-



1644 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 701 000887-08-1  
daucol

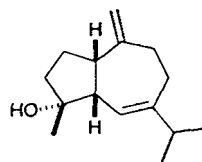
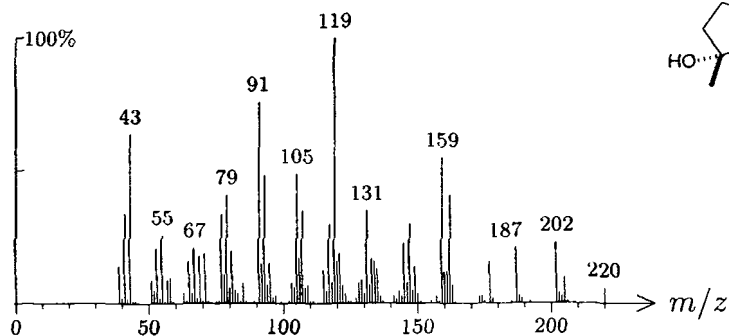


1644 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 673 021284-22-0  
cubenol

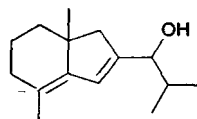
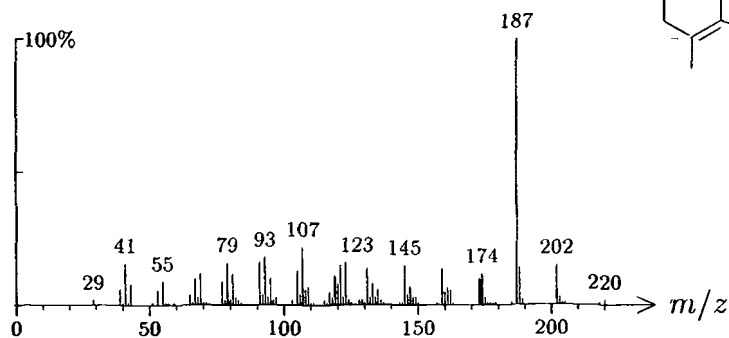
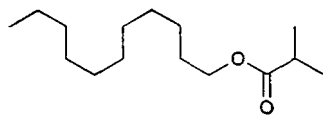
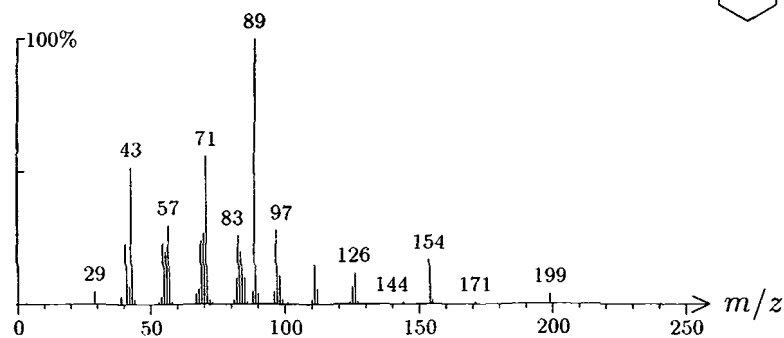


1645 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1419

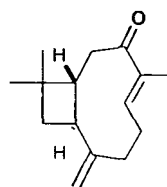
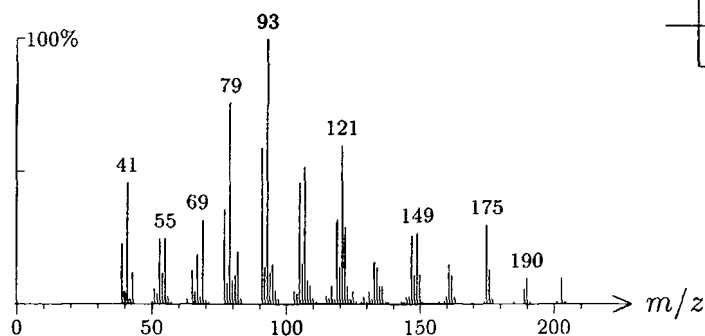
alismol

1645 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1034

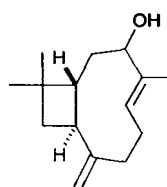
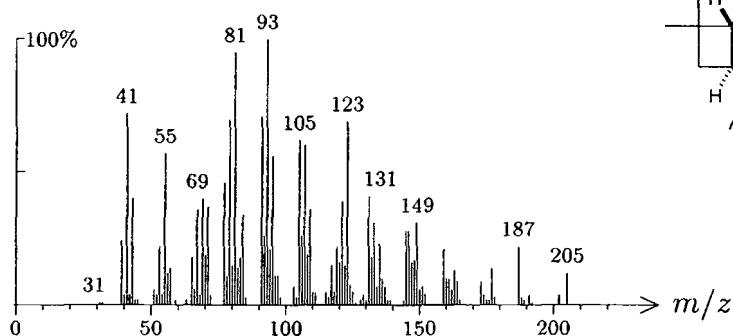
porosadienol

1645 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 242 1236undecyl isobutanoate, *n*-

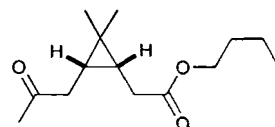
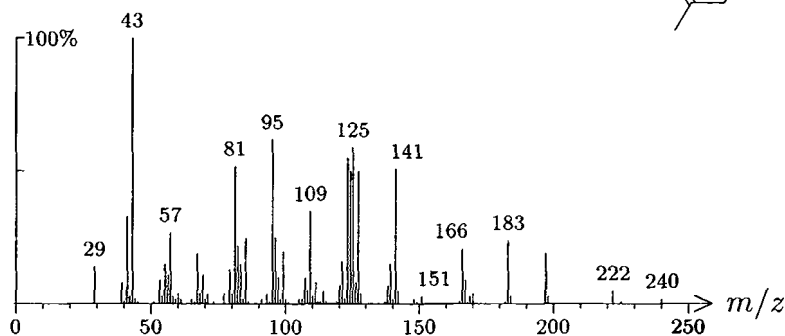
1645 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 918 062346-22-9  
buddledin C



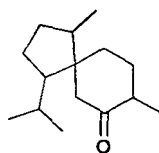
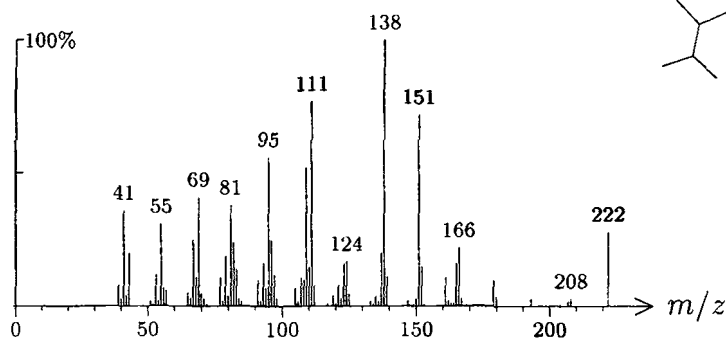
1645 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 906  
caryophyllene, 3-hydroxy- (isomer 2)



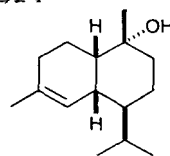
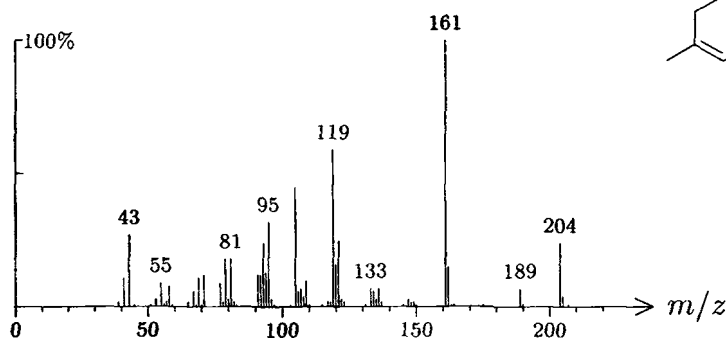
1648 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 240 1428  
butyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, *n*-



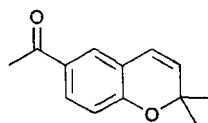
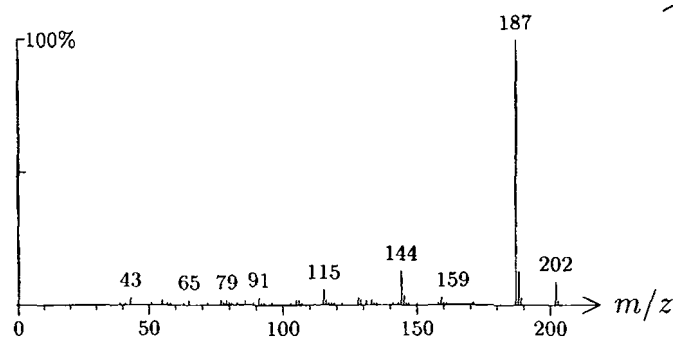
1649 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 604  
 acoranone (isomer 1)



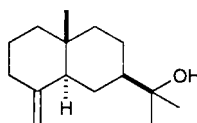
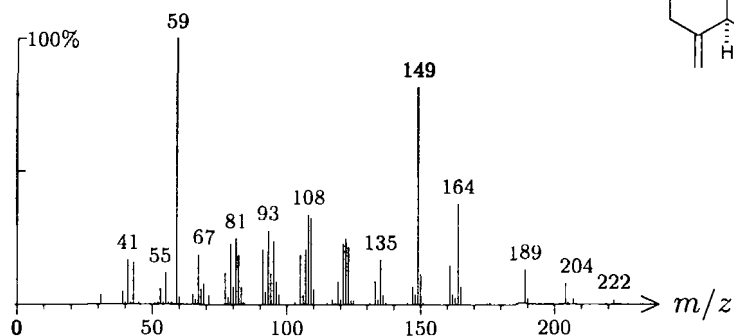
1649 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 89 019435-97-3 056  
 cadinol,  $\delta$ -



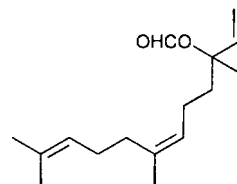
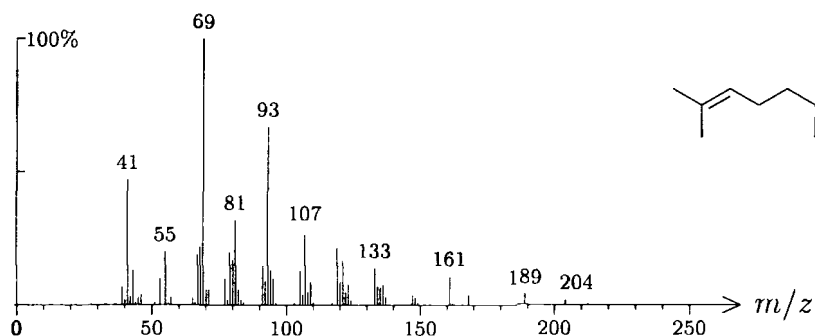
1651 C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 202 789 019013-07-1  
 desmethoxy encecalin



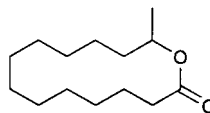
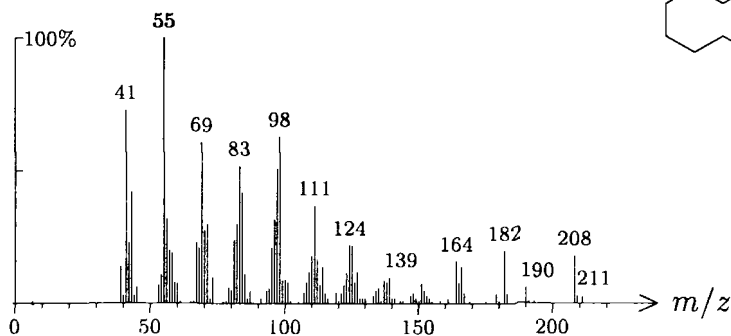
1651 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 680 000473-15-4  
eudesmol,  $\beta$ -



1651 C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 250 143  
nerolidol formate, ( $Z$ )-

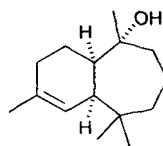
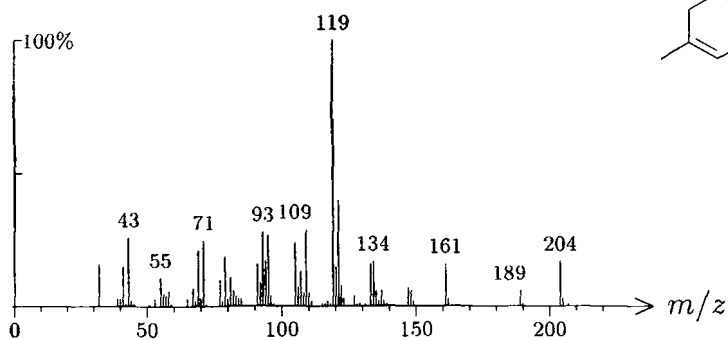


1652 C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 226 516 027198-63-6  
tetradecanolide, 13-

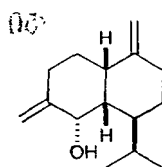
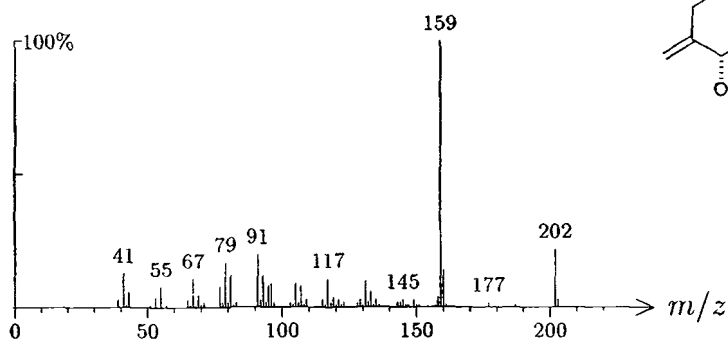




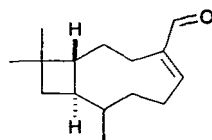
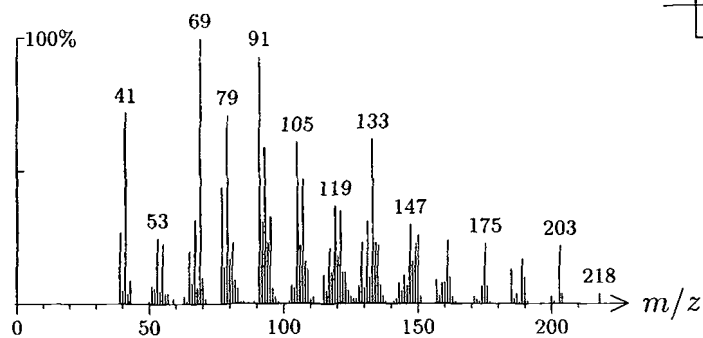
1652 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 683 001891-45-8  
himachalol



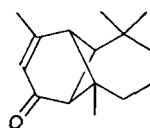
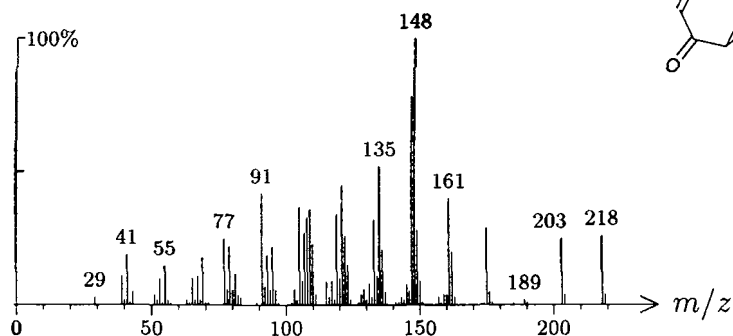
1652 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 702  
cadina-4(14),10(15)-dien-5 $\alpha$ -ol



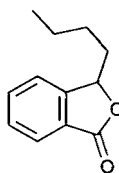
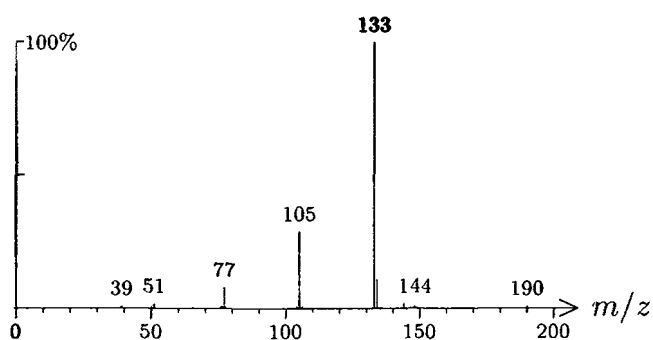
1653 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 823  
isocaryophyllen-12-al



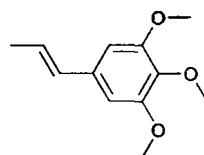
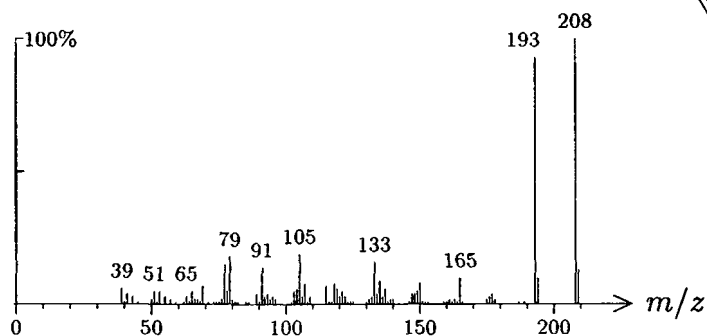
1654 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 1442 064180-68-3  
vulgarone B



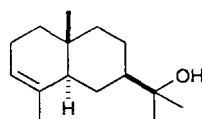
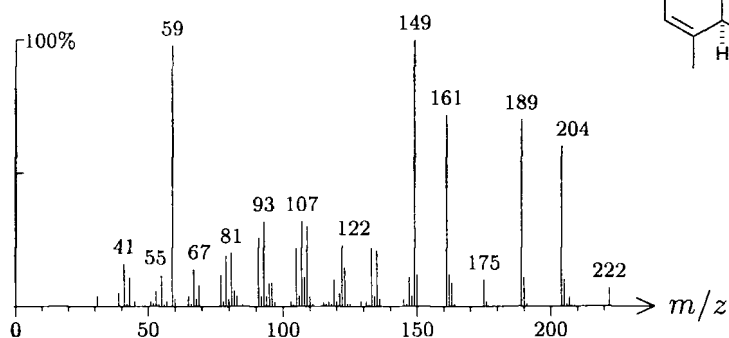
1654 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 190 1497  
butylphthalide



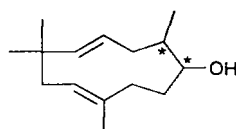
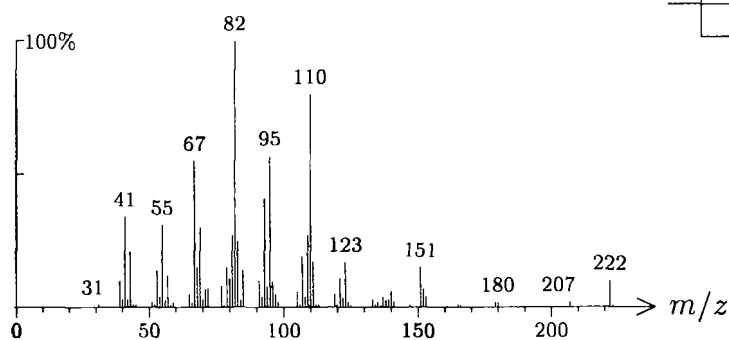
1655 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 208 1534 000487-12-7  
isoelemicin, (*E*)-



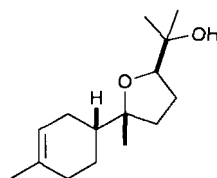
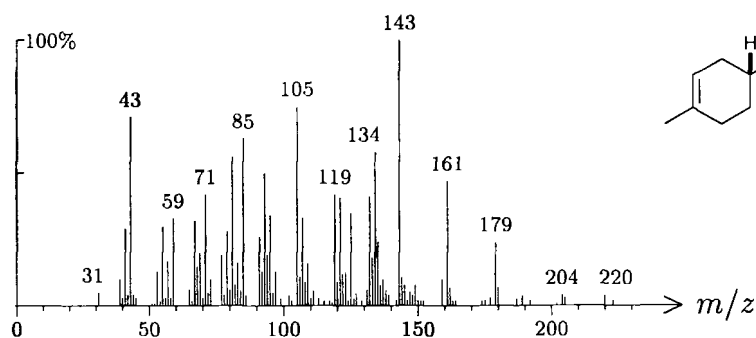
1655 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 681 000473-16-5  
eudesmol, α-



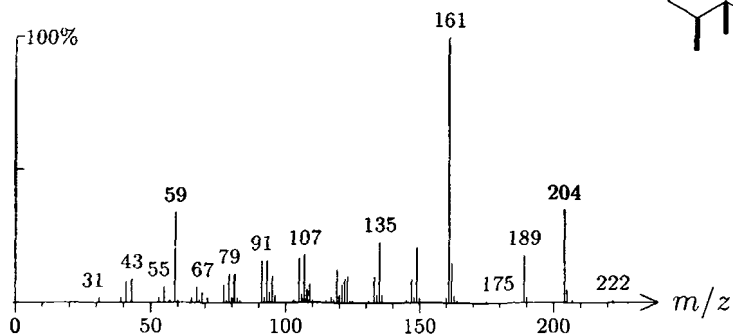
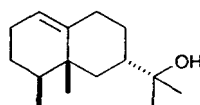
1655 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 337 053643-42-8  
dihydrohumulenol-B



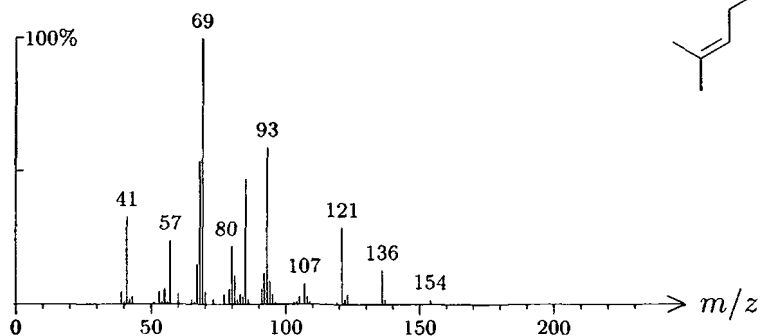
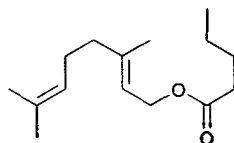
1656 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 454 026184-88-3  
bisabolol oxide B, α-



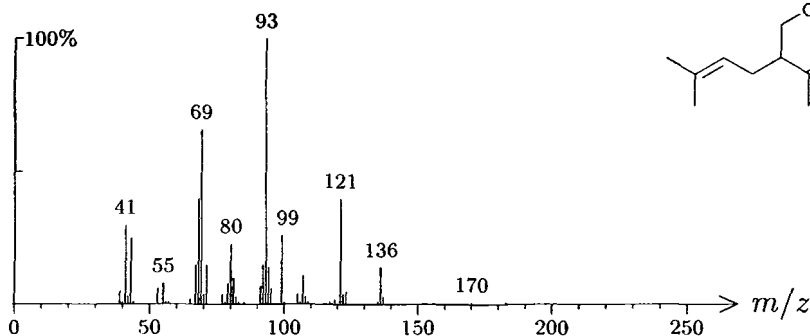
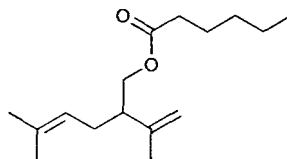
1657 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1169 020489-45-6  
valerianol

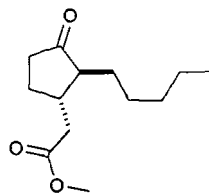
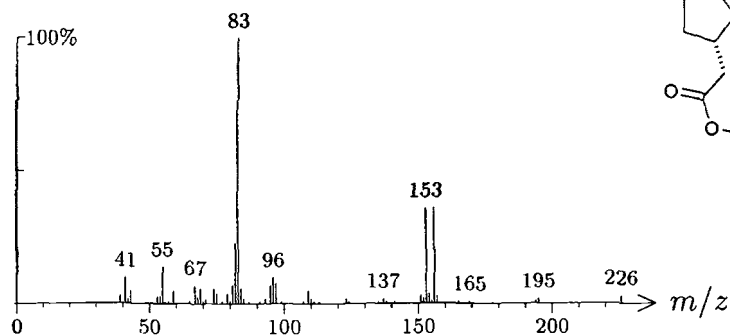


1657 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 225 010402-47-8  
geranyl pentanoate

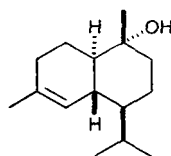
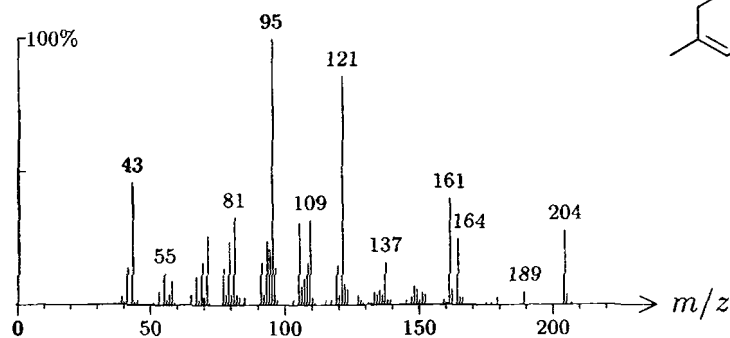


1657 C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 252 442  
lavandulyl hexanoate

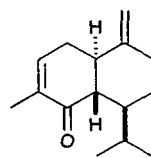
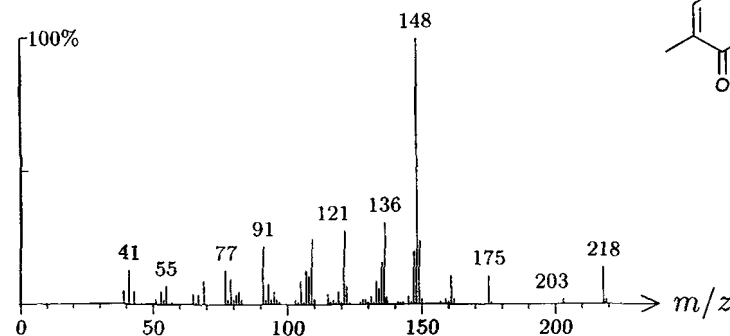


1658 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 226 608 024851-98-7hedion, *trans*-1658 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 261 000481-34-5

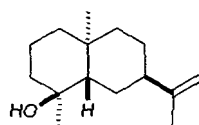
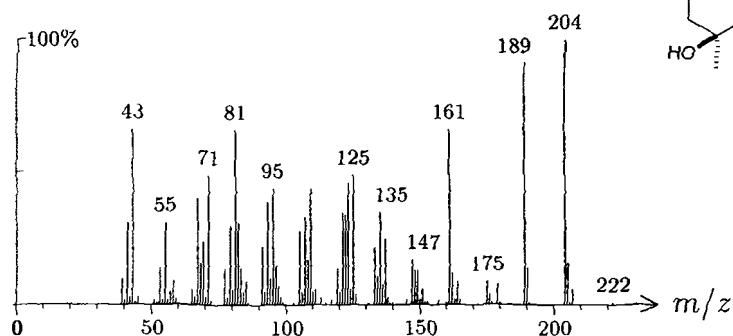
cadinol, α-

1658 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 703

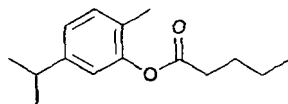
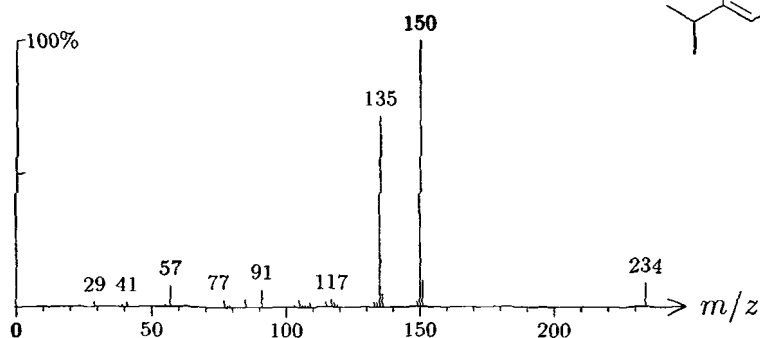
cadin-3,10(15)-dien-5-one



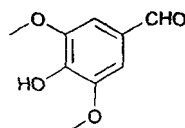
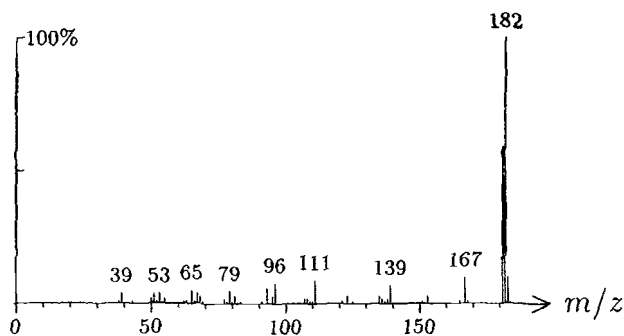
1660 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 720 005945-72-2  
intermedeol



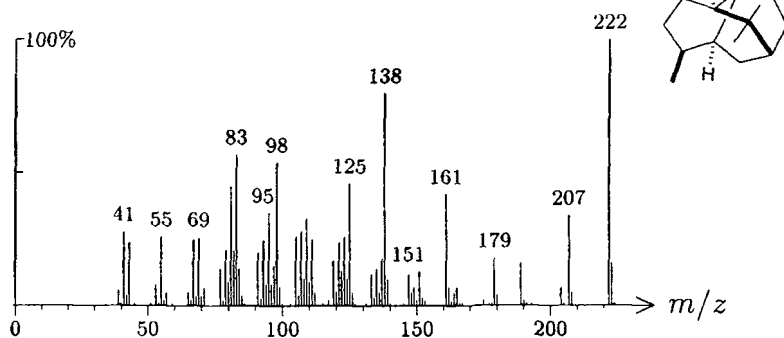
1660 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 1344  
carvacrol pentanoate



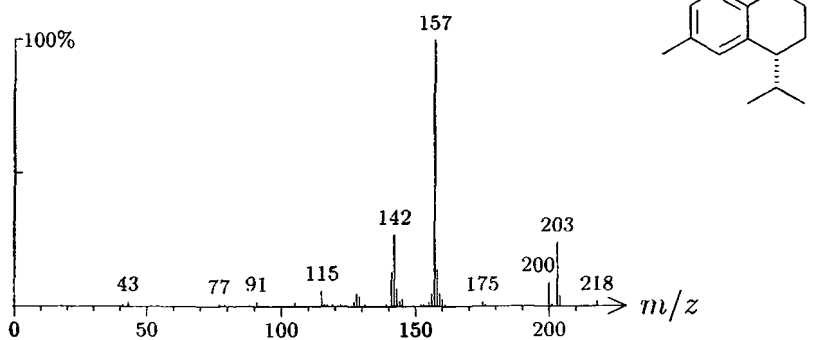
1661 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 182 839 000134-96-3  
benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-



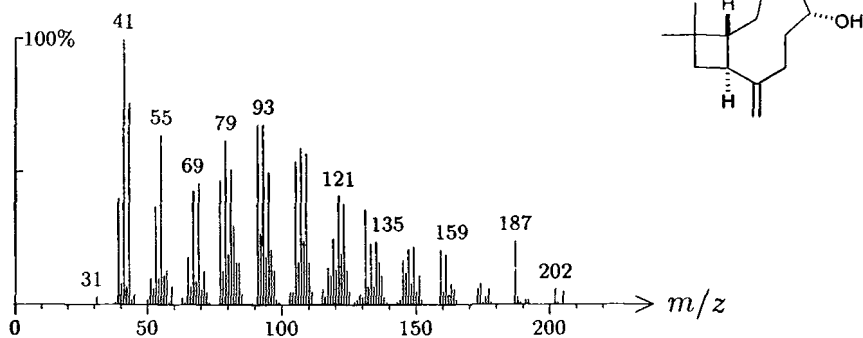
1661 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 872 005986-55-0  
patchouli alcohol



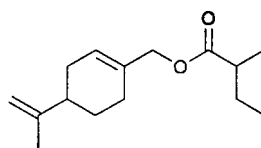
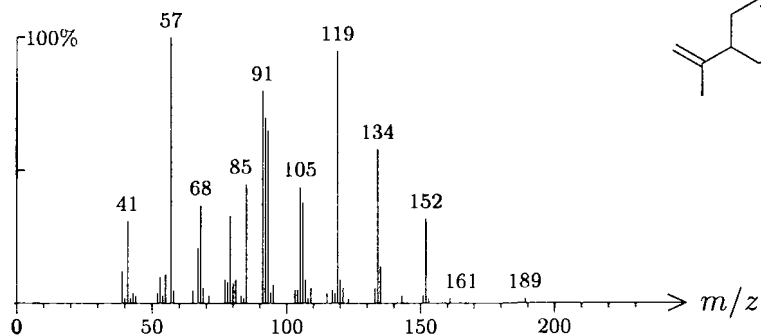
1662 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 686  
calamenene, 10-hydroxy-, *cis*-



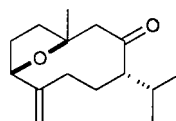
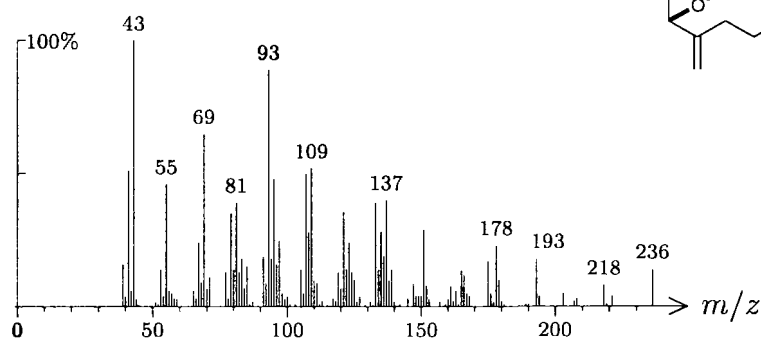
1662 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 408  
caryophylla-3,8(13)-diene-5 $\alpha$ -ol, (3*Z*)-



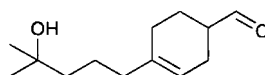
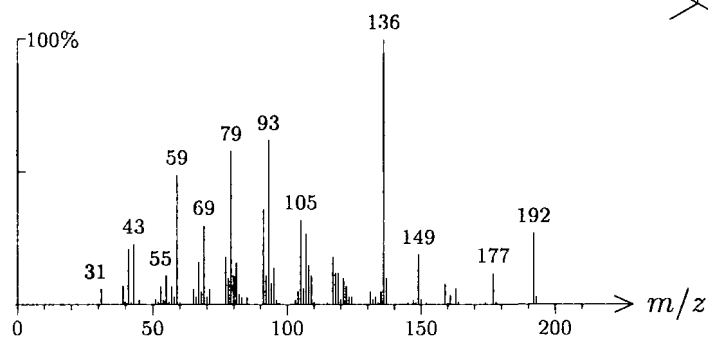
1662 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 189  
perilla alcohol 2-methylbutanoate



1665 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 880  
germacr-4(14)-en-8-one, 3,10-epoxy-

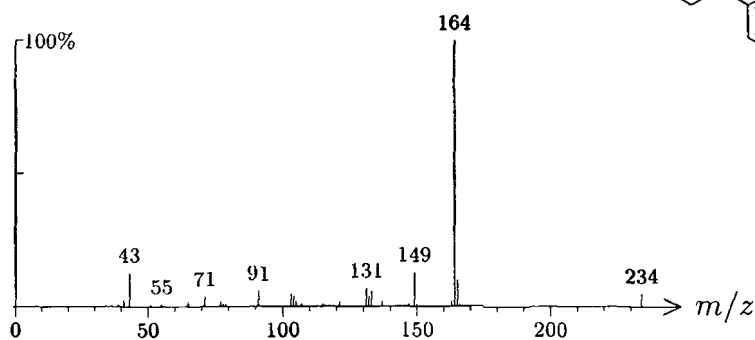
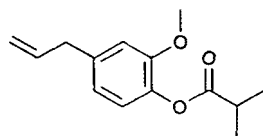


1665 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 210 625 031906-04-4  
lyral

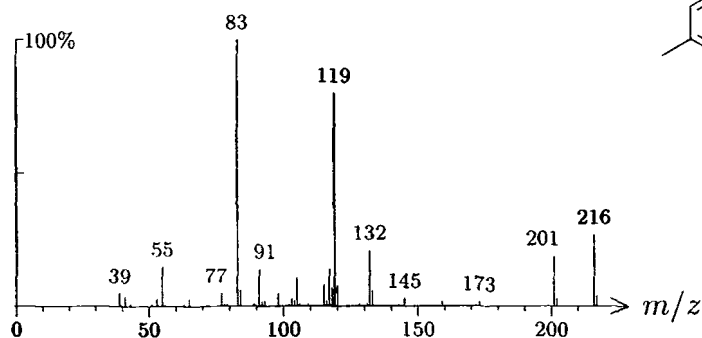
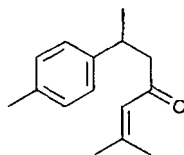




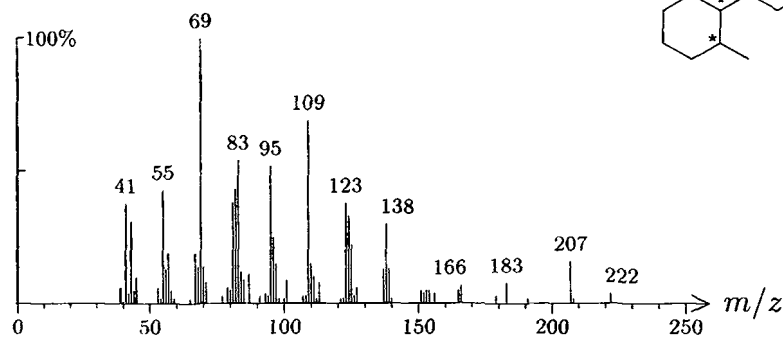
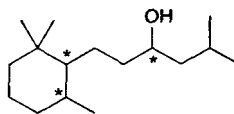
1665  $C_{14}H_{18}O_3$  234 1323  
eugenol isobutanoate



1666  $C_{15}H_{20}O$  216 877 000532-65-0  
turmerone, ar-

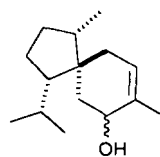
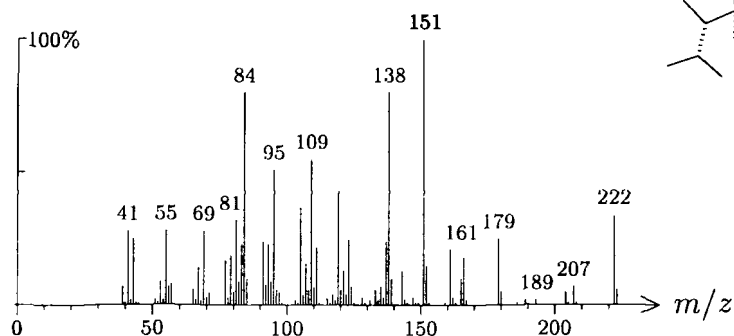


1666  $C_{16}H_{32}O$  240 611  
viktol, minor isomer-I

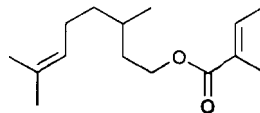
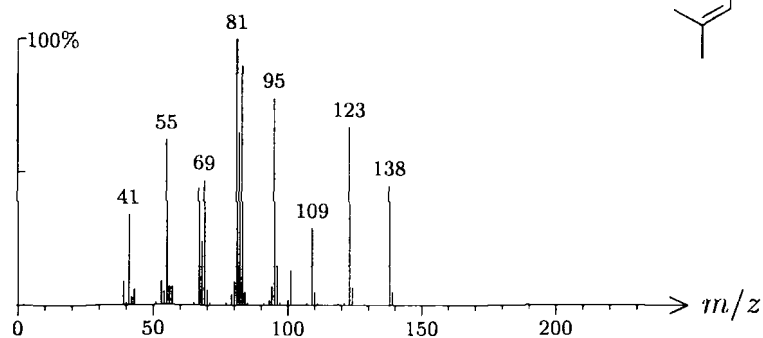


1667 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 908

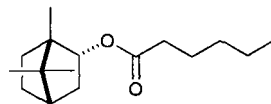
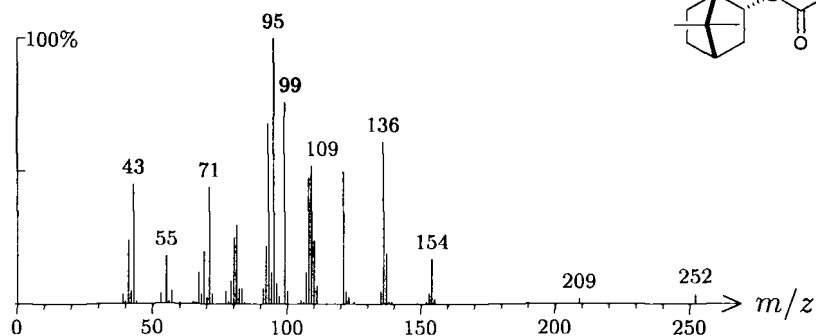
acorenol

1667 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 226 024717-85-9

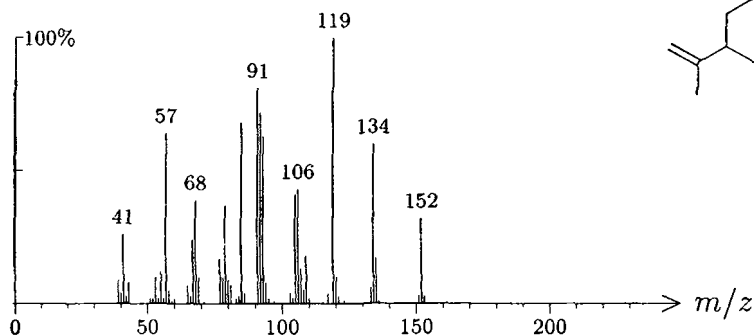
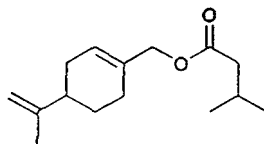
citronellyl tiglate

1669 C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 252 238

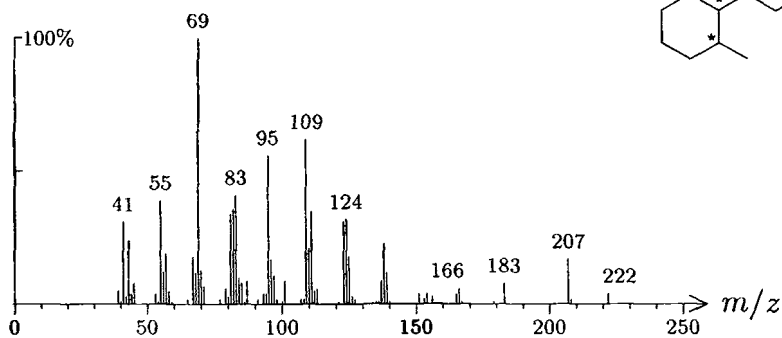
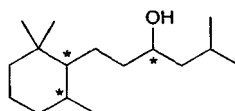
bornyl hexanoate



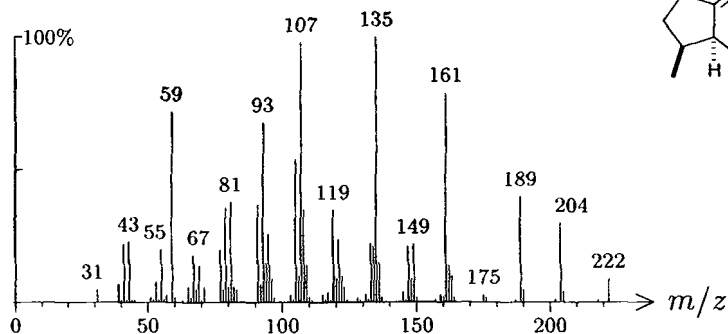
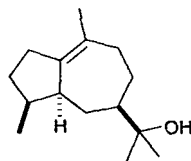
1669 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 188  
perilla alcohol 3-methylbutanoate



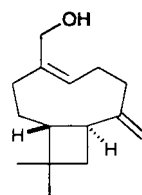
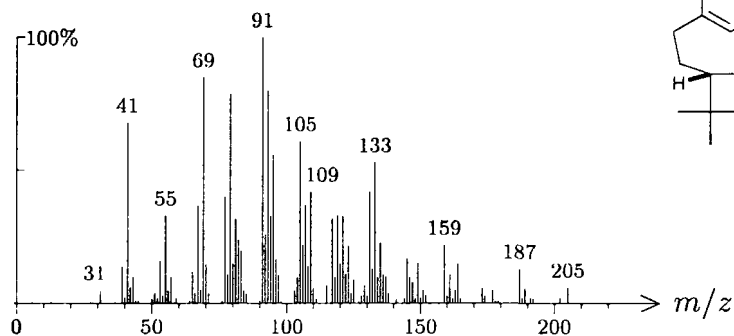
1669 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O 240 612  
viktol, minor isomer-II



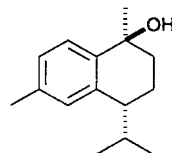
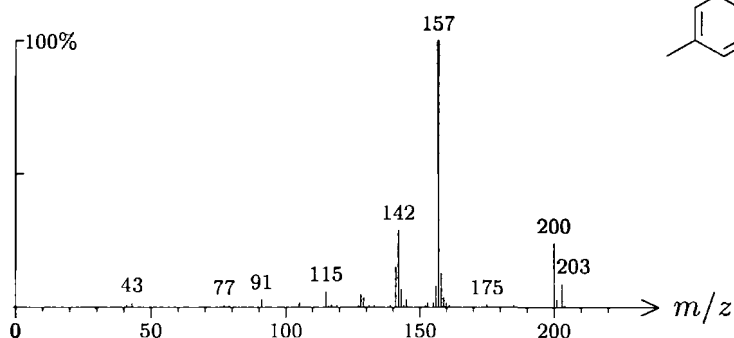
1669 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1102 022451-73-6  
bulnesol



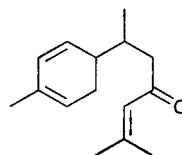
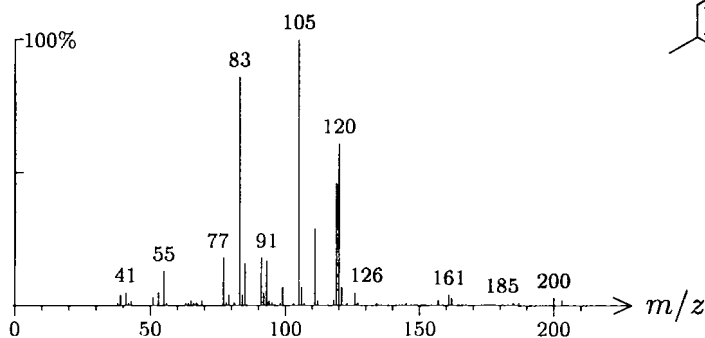
1670 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 48  
caryophyllene, 12-hydroxy-

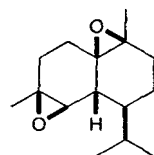
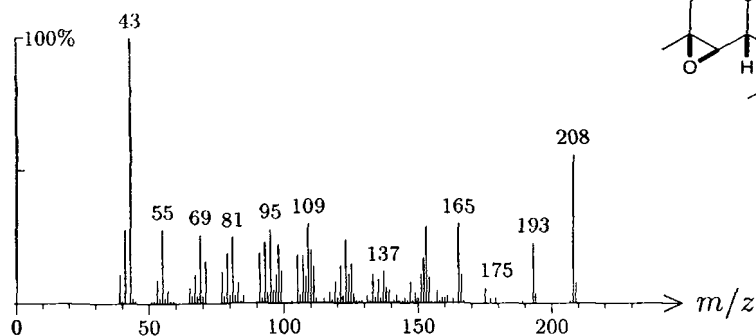
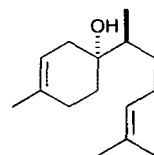
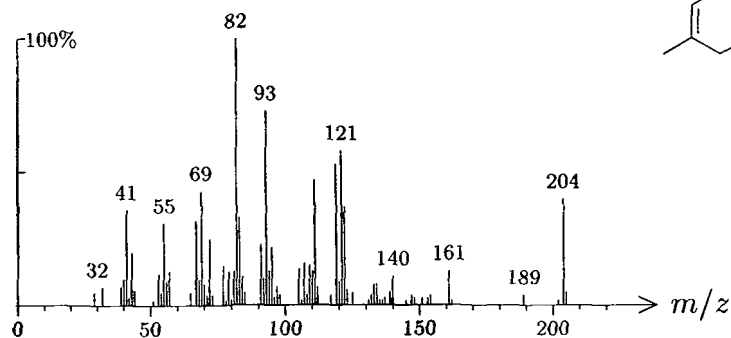
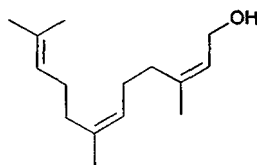
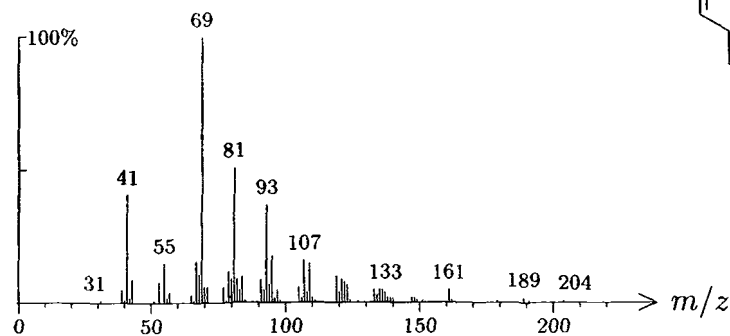


1670 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 753  
calamenene, 10-hydroxy-, *trans*-



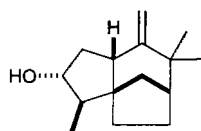
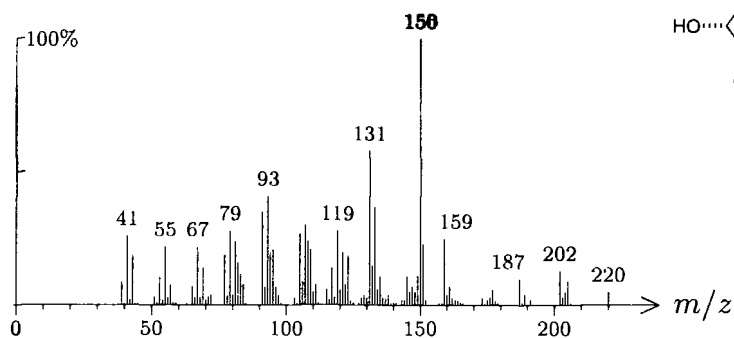
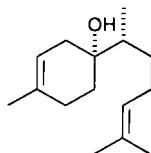
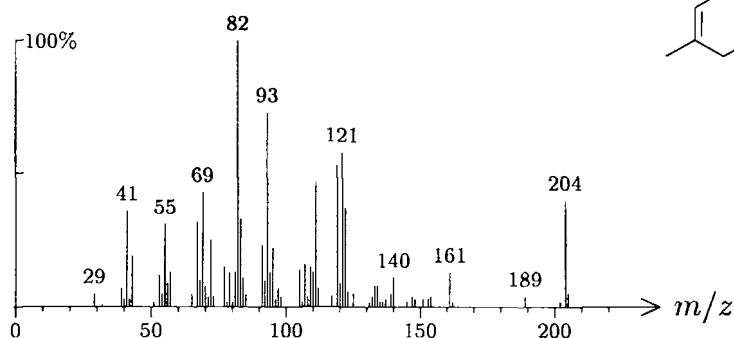
1670 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 1396 082508-15-4  
turmerone,  $\alpha$ -



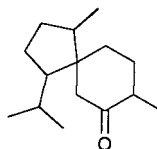
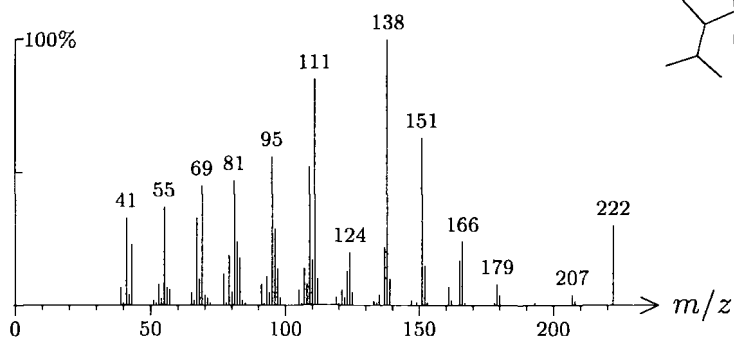
1671 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 688cadinene, diepoxy- $\delta$ -1672 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1204 235421-59-7bisabolol, *epi*- $\beta$ -1673 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 251farnesol, (2*Z*,6*Z*)-

1673 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1587 028102-79-6

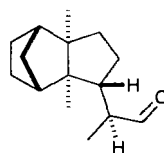
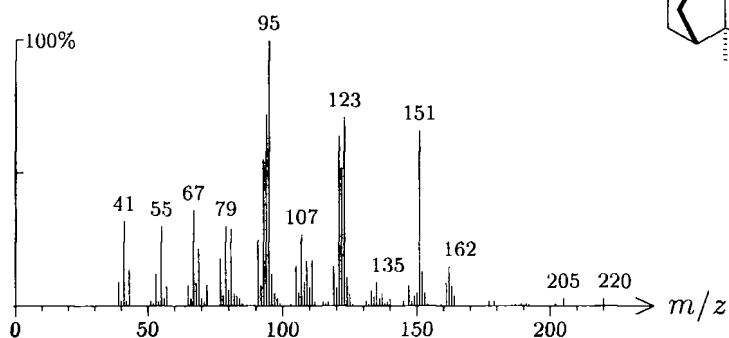
zizanol

1674 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1203 015352-77-9bisabolol,  $\beta$ -1674 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 603

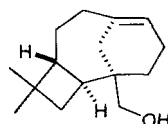
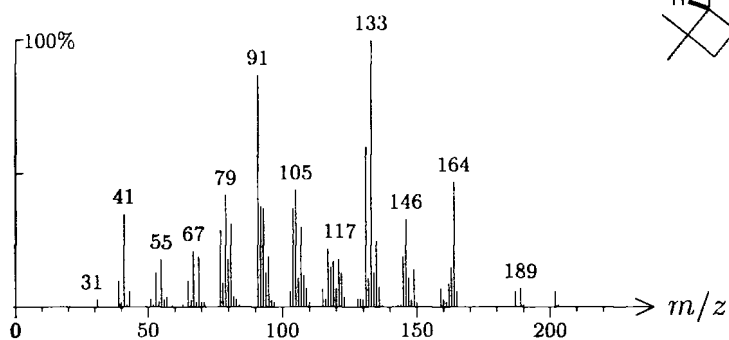
acoranone (isomer 2)



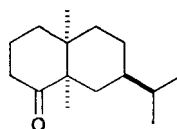
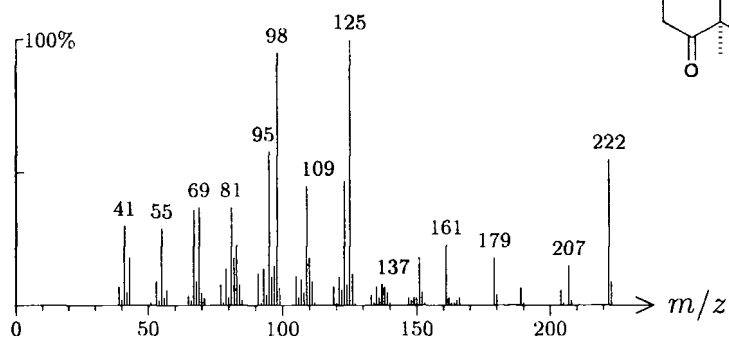
1675 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1592  
cyclosantalal, *epi*-



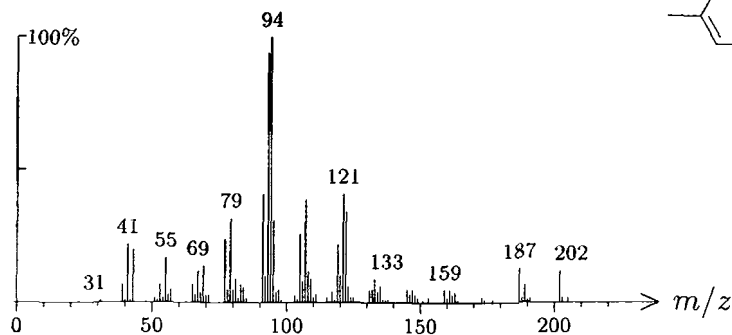
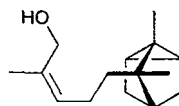
1675 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 847 099805-46-6  
isocalyolan-15-ol, *epi*-, Δ<sup>8,9</sup>-



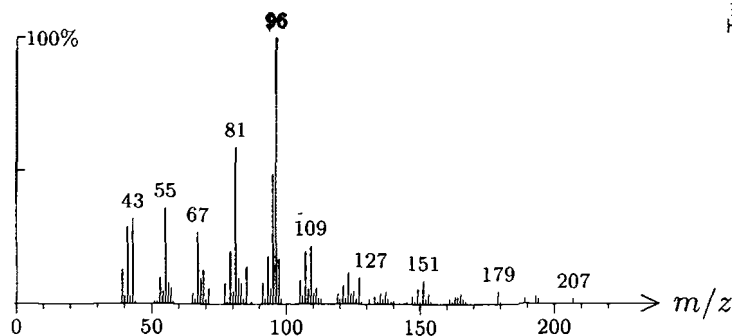
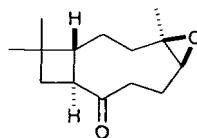
1675 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1167 055528-90-0  
valeranone



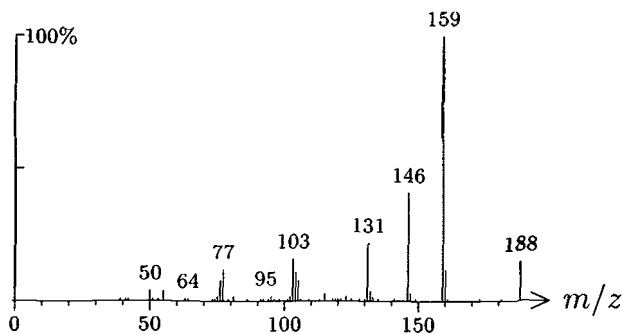
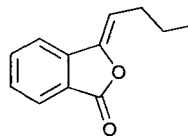
1676 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 992 000115-71-9  
santalol, (Z)- $\alpha$ -



1676 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 833  
isocaryophyllene oxide A, 13-nor-8-oxo-  
(1*R*,4*R*,5*S*,9*S*)

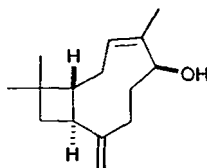
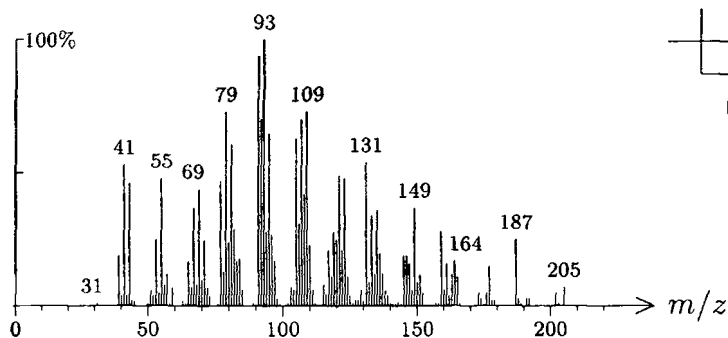


1676 C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 188 539 072917-31-8  
butylidene phthalide, (Z)-

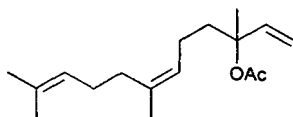
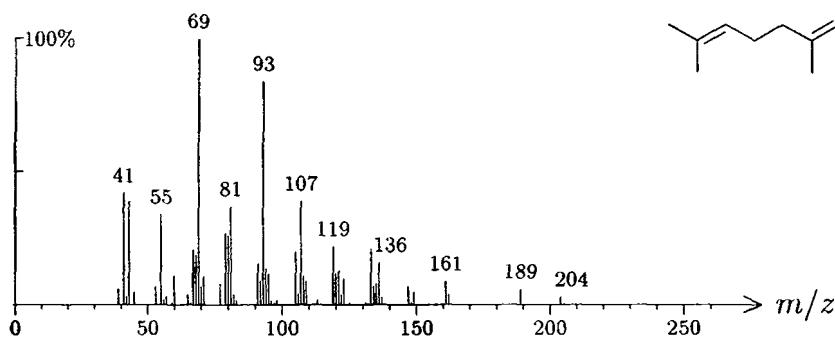




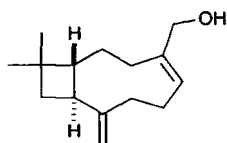
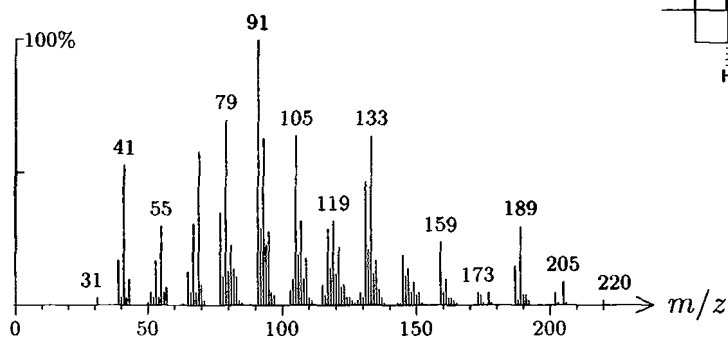
1676 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 289 073088-51-4  
 caryophylla-3,8(13)-dien-5 $\beta$ -ol, (3Z)-



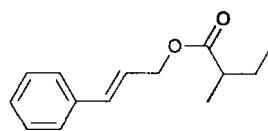
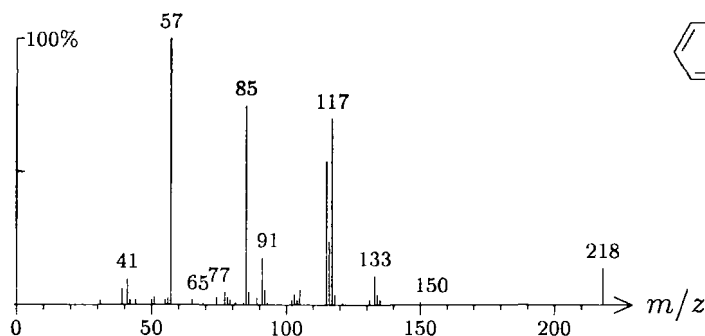
1677 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 105 091050-14-5  
 nerolidol acetate, (Z)-



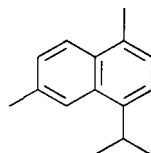
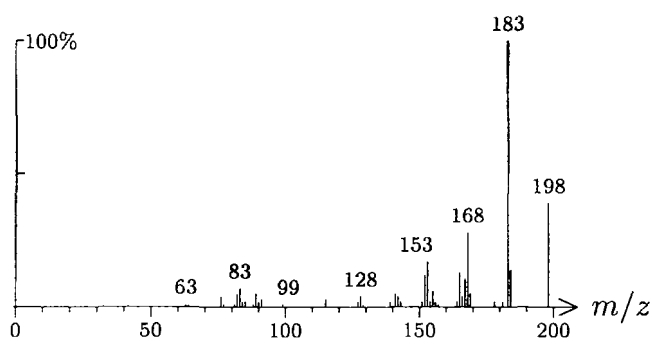
1677 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 819  
 isocaryophyllene, 12-hydroxy-



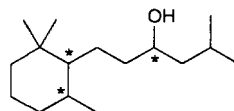
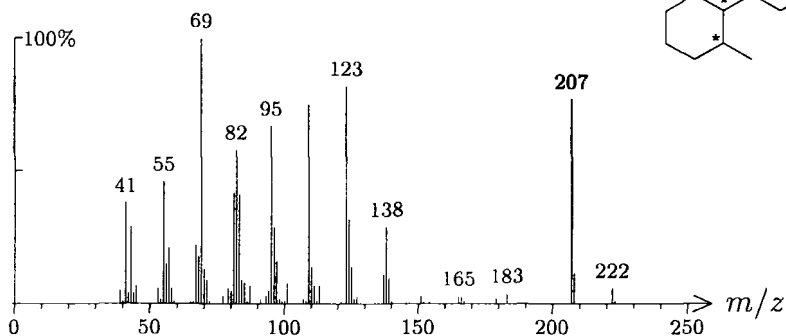
1677 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 218 191  
cinnamyl 2-methylbutanoate, (*E*)-



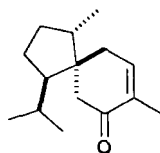
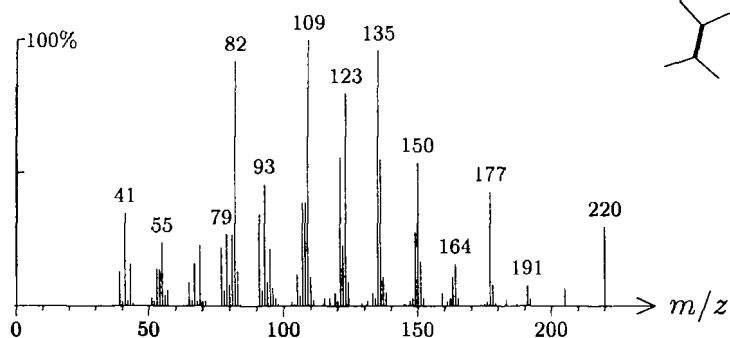
1677 C<sub>15</sub>H<sub>18</sub> 198 510 000483-78-3  
cadalene



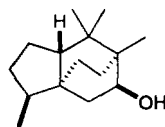
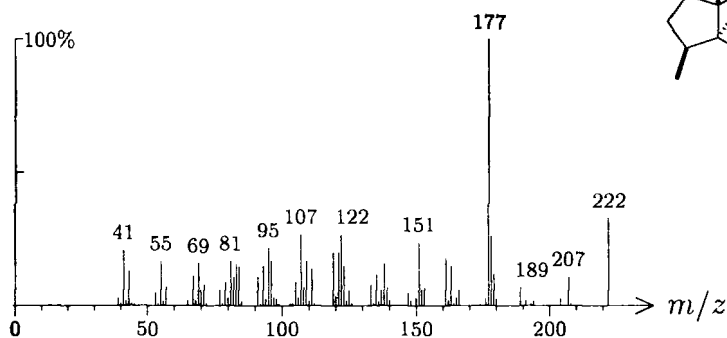
1677 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O 240 610  
viktol, main isomer



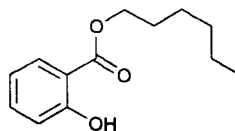
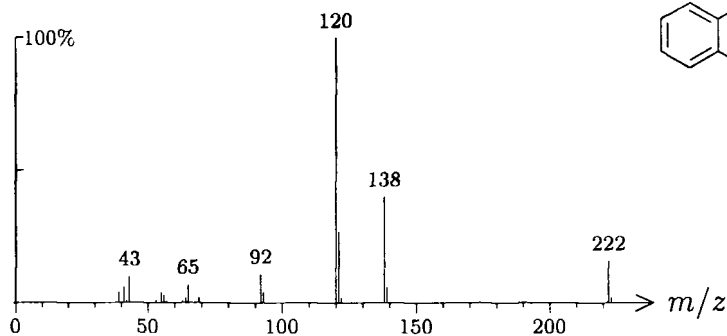
1678 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1355  
acorenone, 4-*epi*-



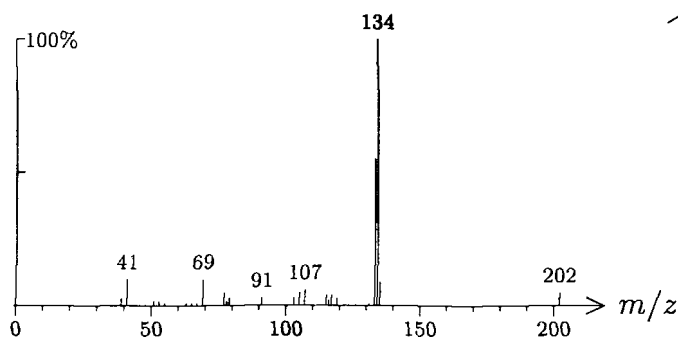
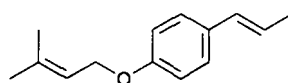
1679 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1580 066512-59-2  
khuziol



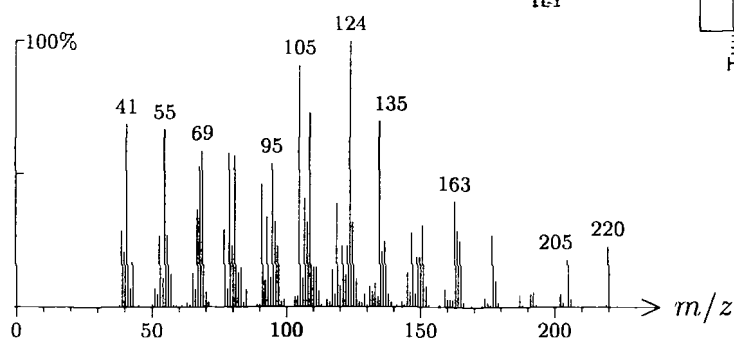
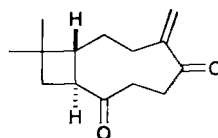
1679 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> 222 562 006259-76-3  
hexyl salicylate, *n*-



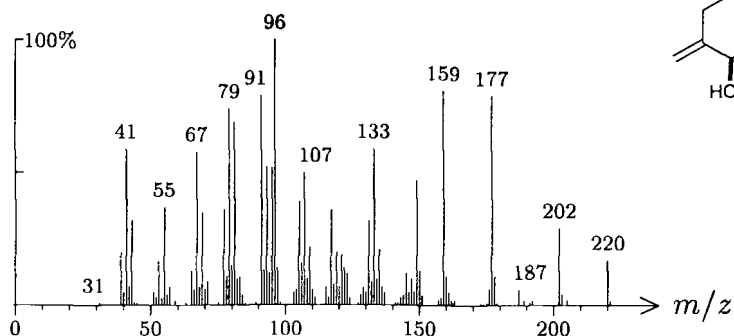
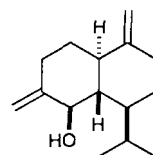
1679 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O 202 1171 078259-41-3  
foeniculin, (*E*)-

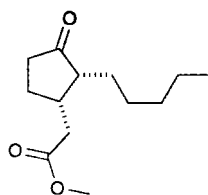
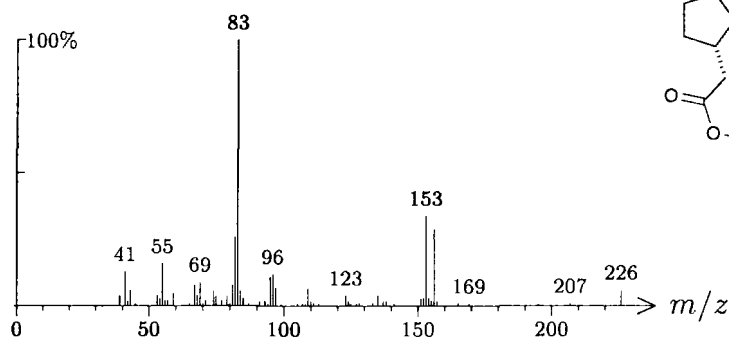


1680 C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 220 818 024173-81-7  
caryophyll-4(12)-en-5,8-dione, 13-nor-

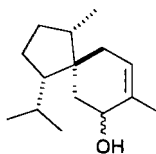
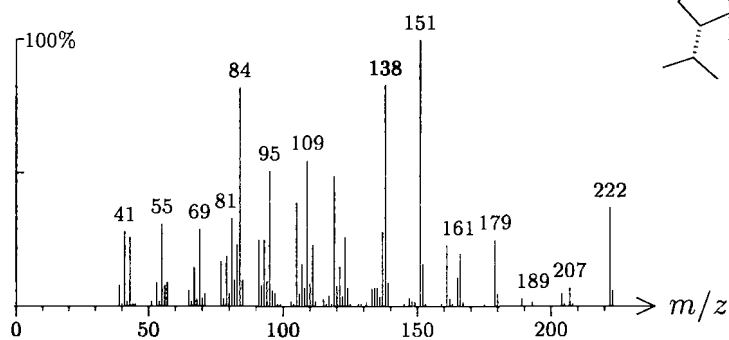
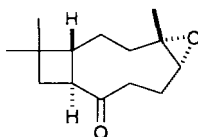
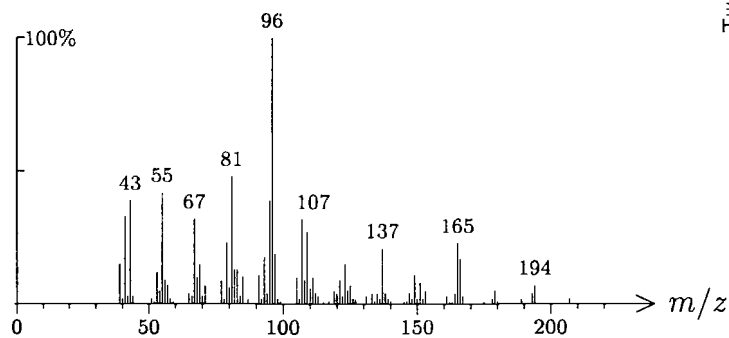


1682 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 215  
cadina-4(14),10(15)-dien-5β-ol

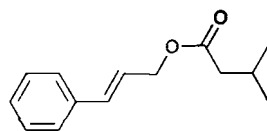
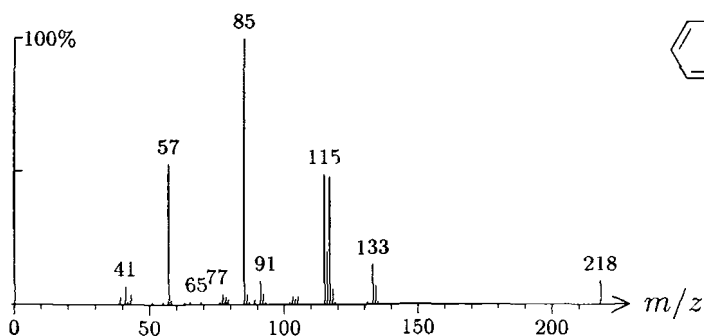


1683 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 226 609hedion, *cis*-1683 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 909

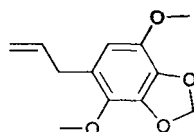
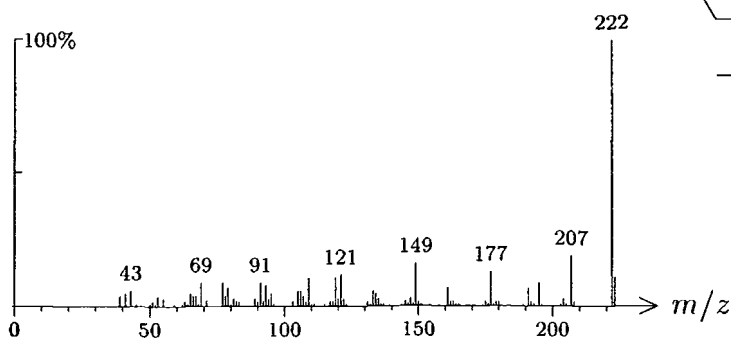
acorenol (isomer)

1683 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 834isocaryophyllene oxide B, 13-nor-8-oxo-  
(1*R*,4*S*,5*R*,9*S*)

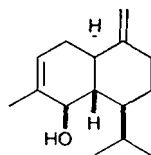
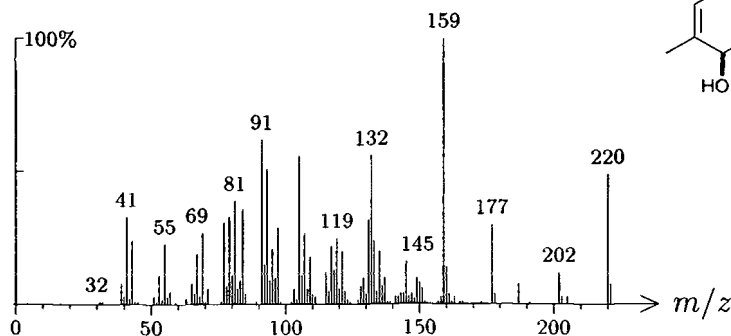
1684 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 218 190 000140-27-2  
cinnamyl 3-methylbutanoate, (*E*)-

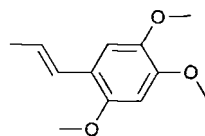
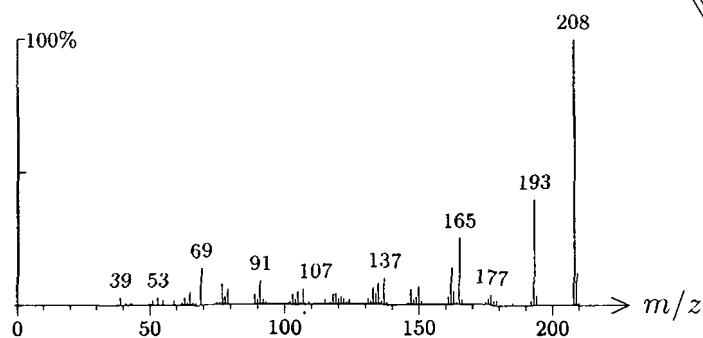
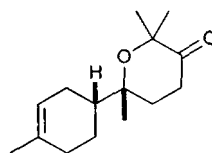
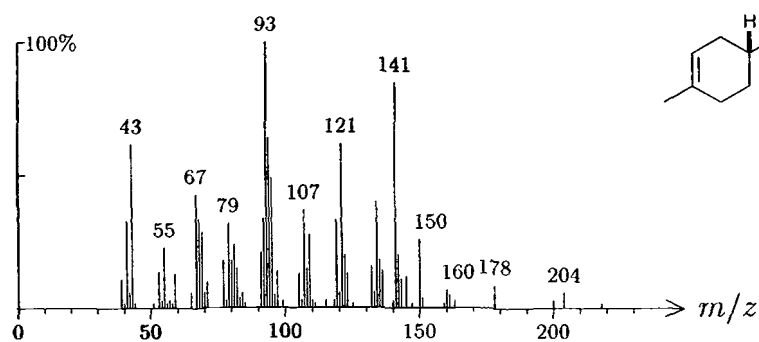


1684 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> 222 997 000523-80-8  
apiol

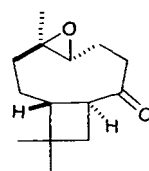
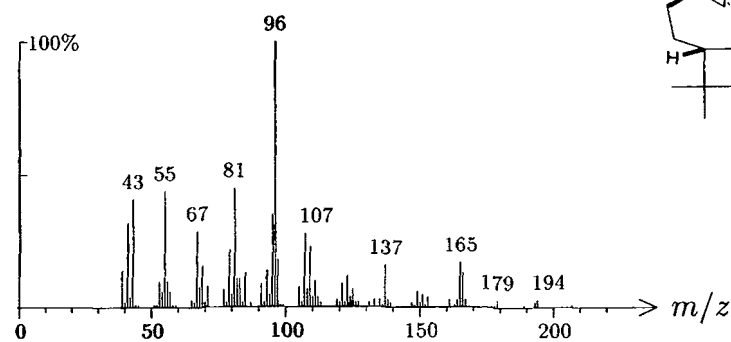


1684 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 704  
cadin-3,10(15)-dien-5 $\beta$ -ol

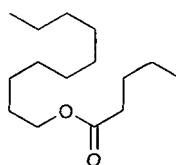
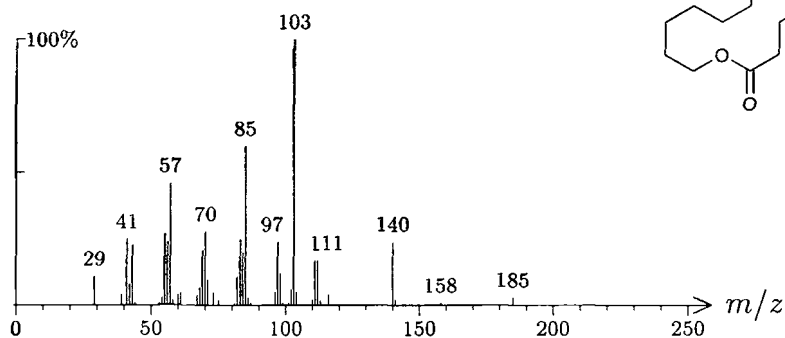


1684 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 208 1365 002883-98-9asarone, (*E*)-1685 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 652 058985-73-2bisabolone oxide A,  $\alpha$ -1686 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 689 024173-71-5

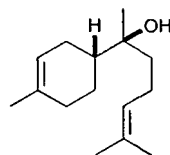
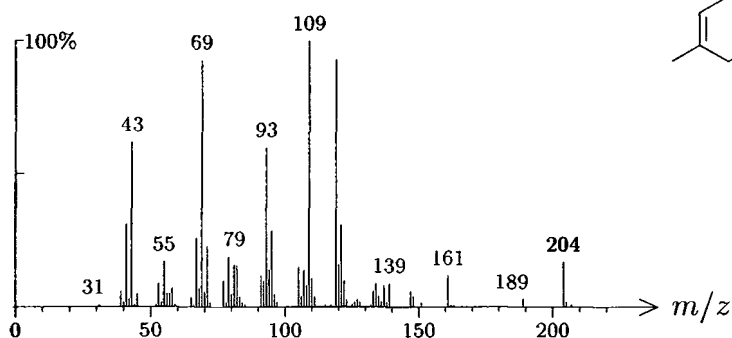
kobuzone



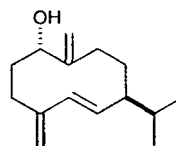
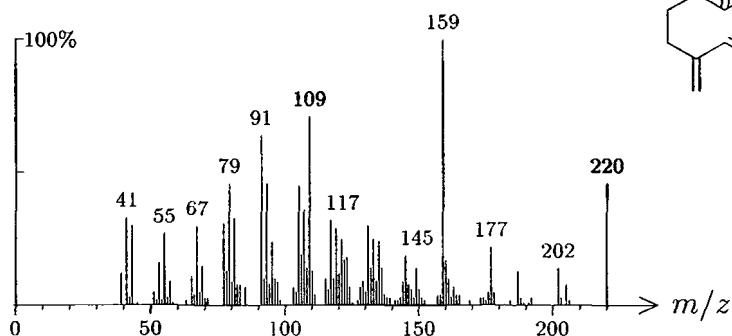
1686 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 242 1264 005454-12-6  
decyl pentanoate, *n*-



1686 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 90 078148-59-1  
bisabolol,  $\alpha$ -, *epi*-

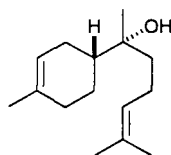
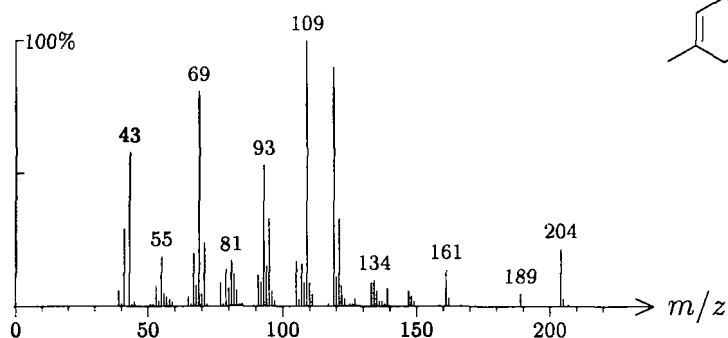


1688 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 786 065882-79-3  
germacra-4(15),5,10(14)-trien-1-ol

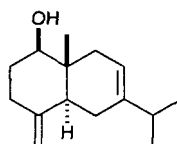
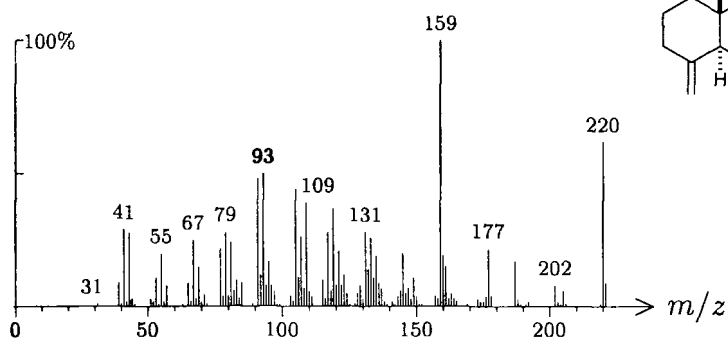




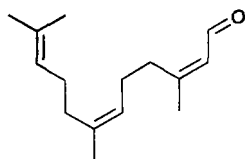
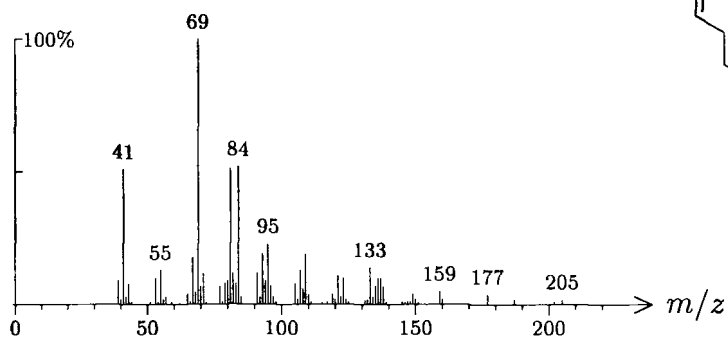
1688 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 91 025428-43-7  
bisabolol,  $\alpha$ -



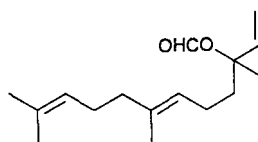
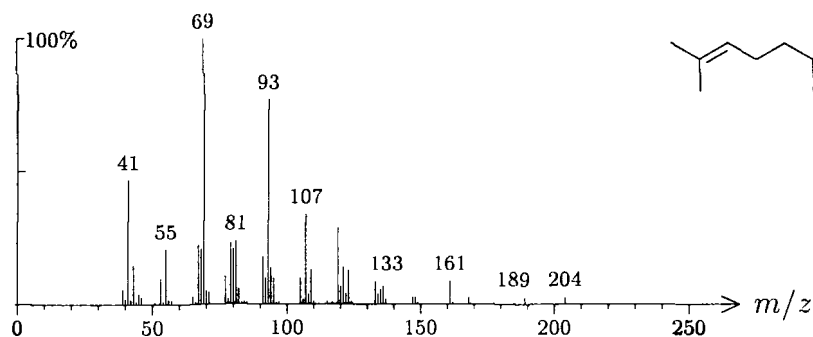
1688 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 956  
eudesma-4(15),7-dien-1 $\beta$ -ol



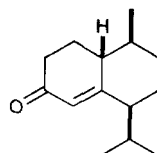
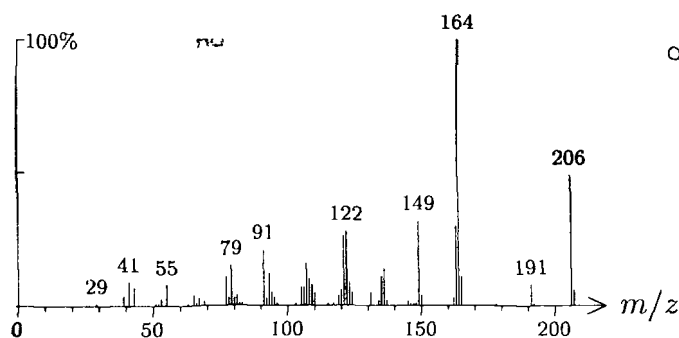
1688 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 239  
farnesal, (2Z,6Z)-



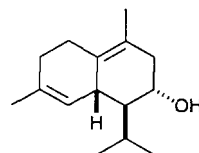
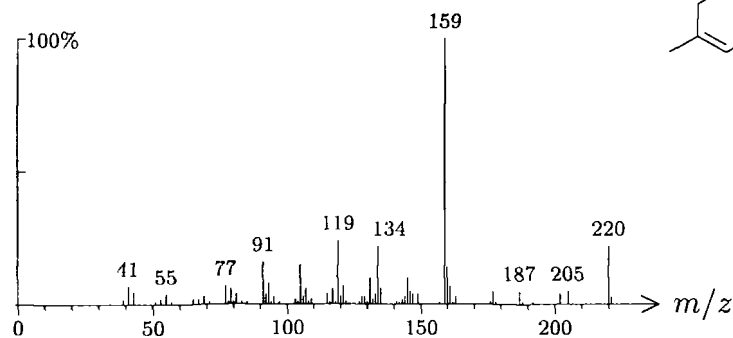
1689  $C_{16}H_{26}O_2$  250 144  
nerolidol formate, (*E*)-

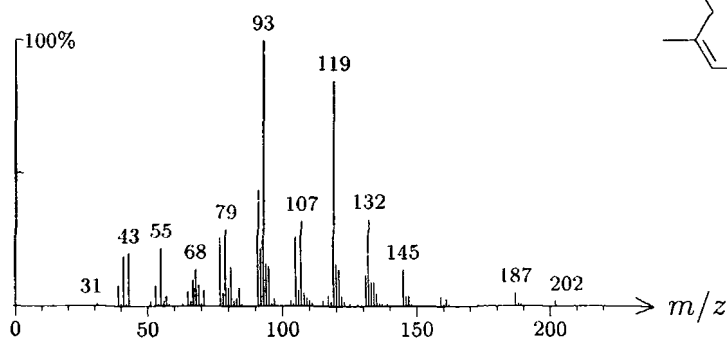
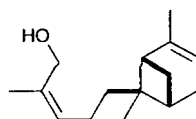


1689  $C_{14}H_{22}O$  206 1037 088197-58-4  
muurol-5-en-4-one, *cis*-14-nor-

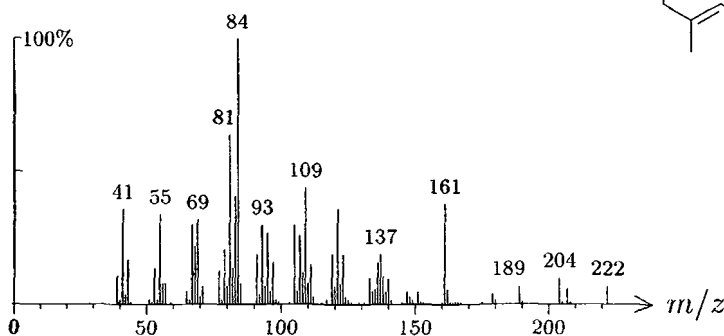
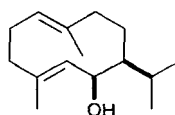
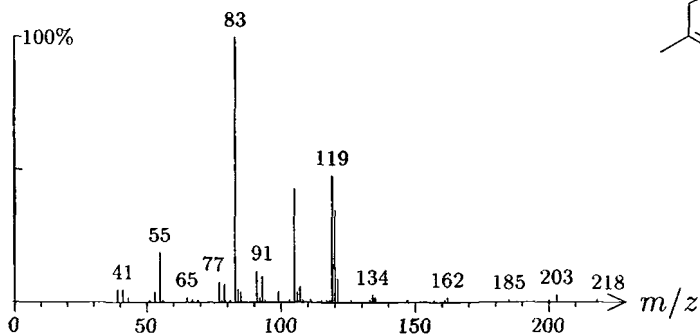
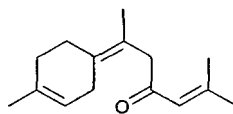


1692  $C_{15}H_{24}O$  220 1550  
cadin-1(10),4-dien-8 $\alpha$ -ol



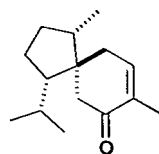
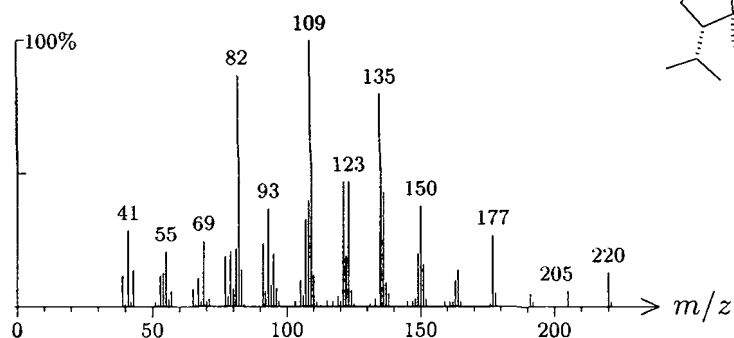
1693 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 991 088034-74-6bergamotol, (Z)- $\alpha$ -trans-1693 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 514

germacra-1(10),4-diene, 6-hydroxy-

1694 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 765 108549-48-0atlantone, (Z)- $\gamma$ -

1694 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 512 005956-05-8

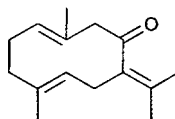
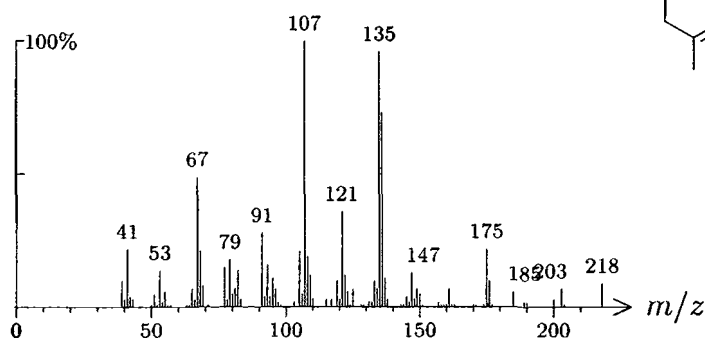
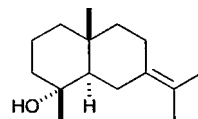
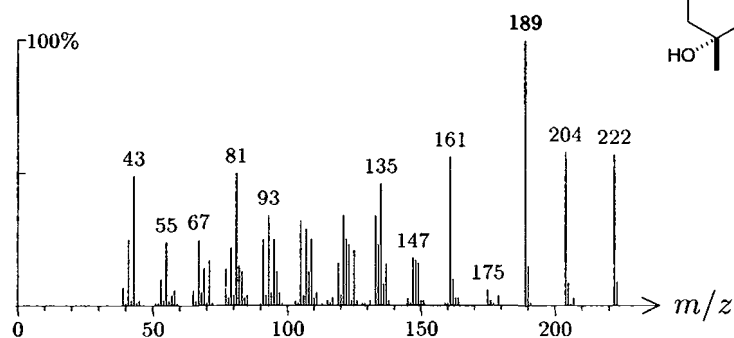
acorenone



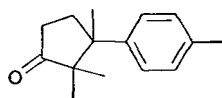
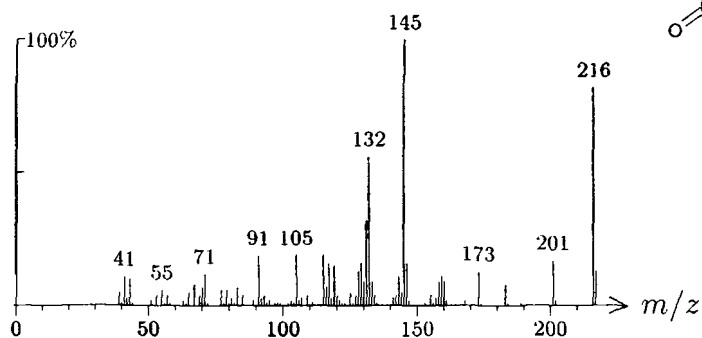
1694

1695 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 881 006902-91-6

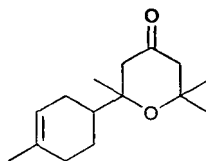
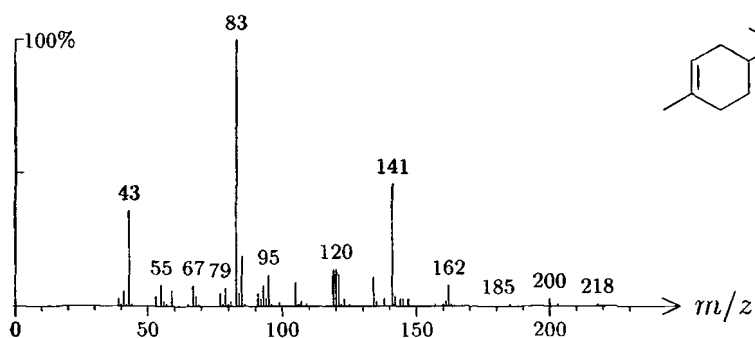
germacrone

1698 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1101 000473-04-1eudesm-7(11)-en-4 $\alpha$ -ol

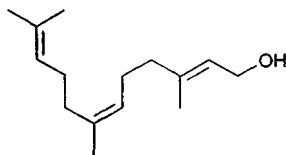
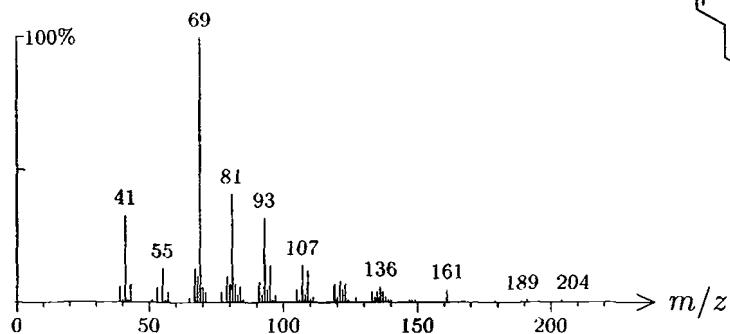
1699 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O 216 1644 016196-32-0  
cuparenone,  $\alpha$ -



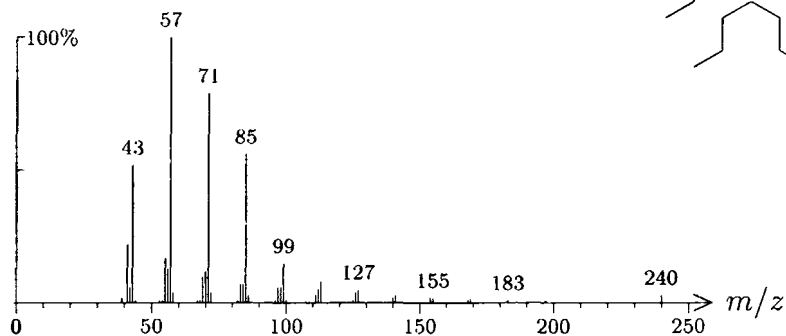
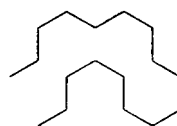
1699 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 1368 041943-81-1  
deodarone



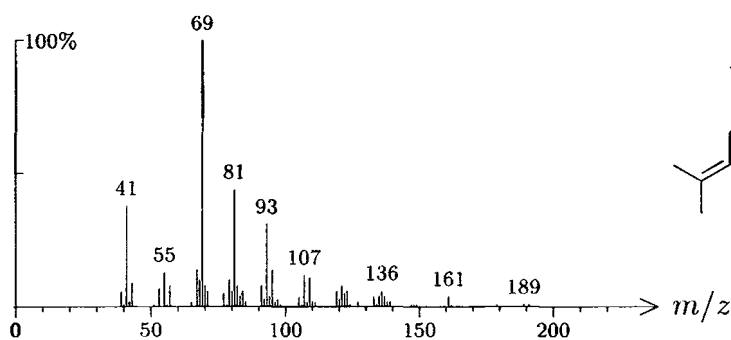
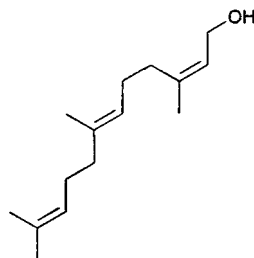
1700 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 254  
farnesol, (2E,6Z)-



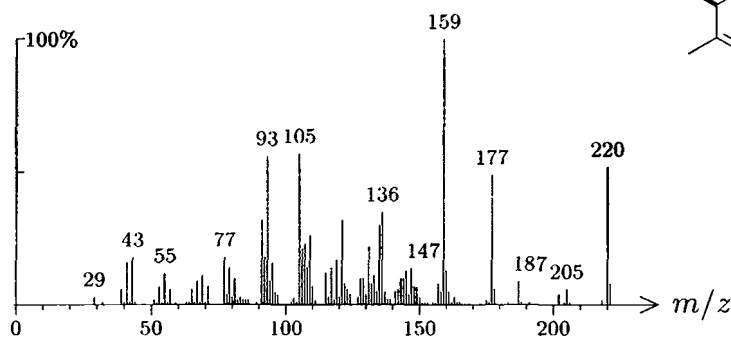
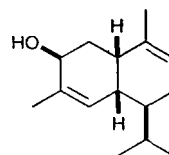
1700 C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> 240 748 000629-78-7  
heptadecane, *n*-



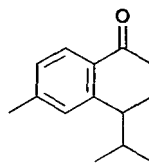
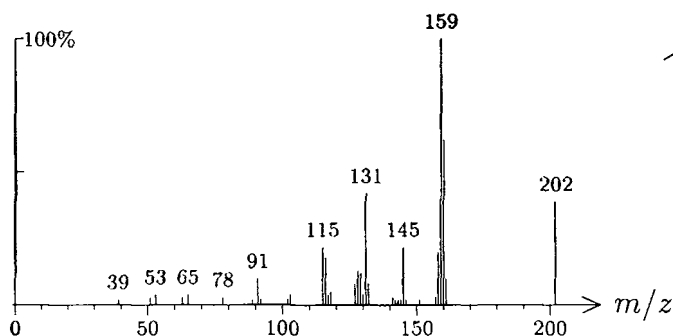
1700 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 253  
farnesol, (2*Z*,6*E*)-



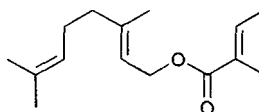
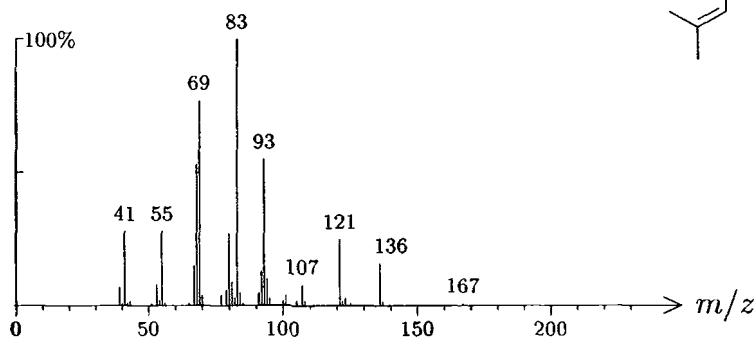
1701 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1433  
muurola-4,9-diene, 3β-hydroxy-



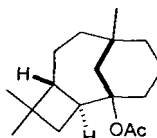
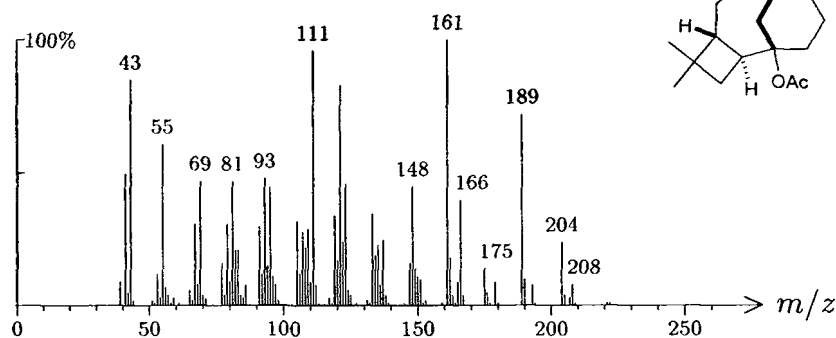
1702 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O 202 815  
calamene-10-one, nor-



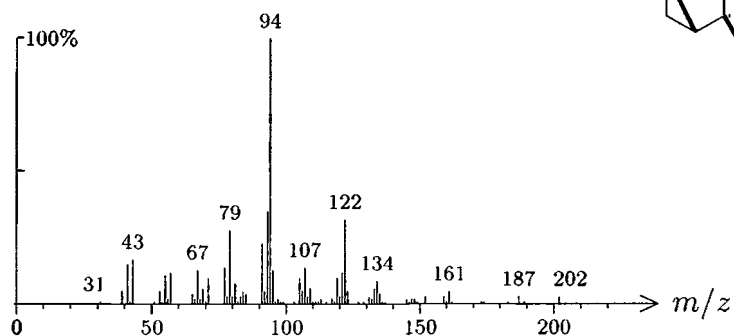
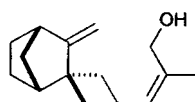
1703 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 228 007785-33-3  
geranyl tiglate



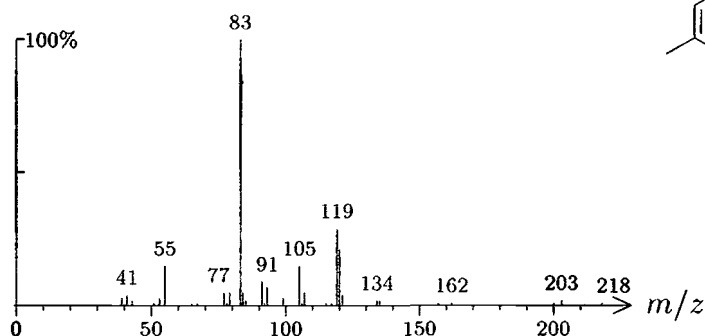
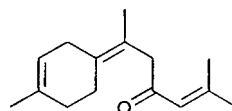
1704 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 391 057082-24-3  
caryolan-1-ol acetate



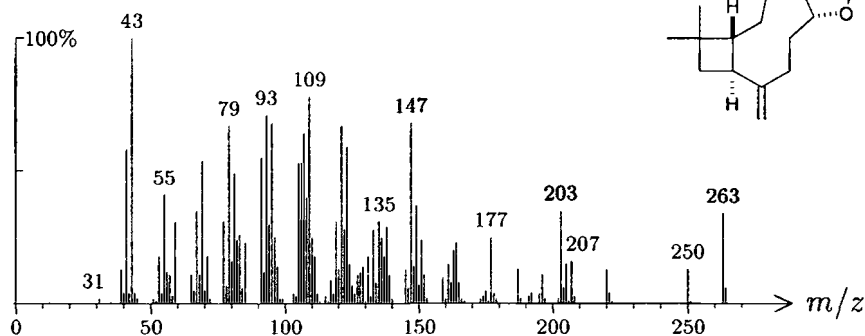
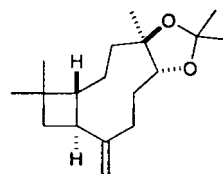
1705 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 993 079081-90-6  
santalol, (*Z*)-*epi*- $\beta$ -



1707 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 766 108549-47-9  
atlantone, (*E*)- $\gamma$ -

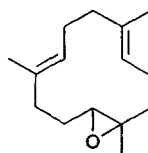
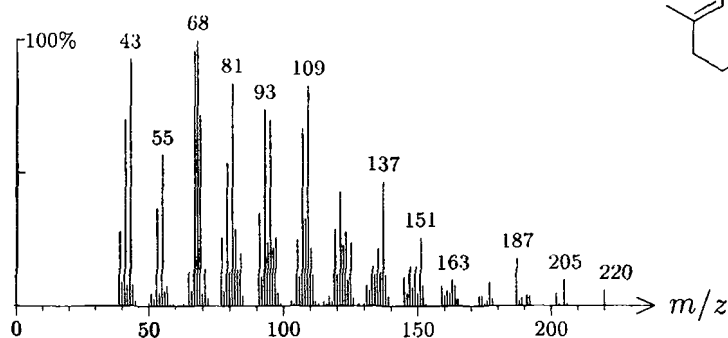


1707 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 278 778  
dihydrocaryophyllen-4 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol acetonide

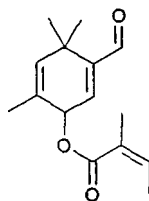
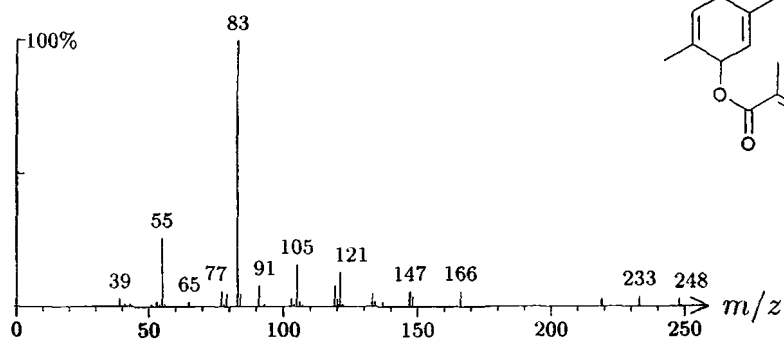




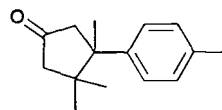
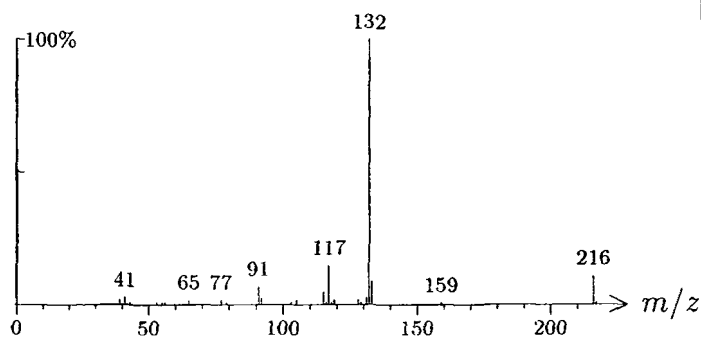
1710  $C_{15}H_{24}O$  220 591  
cedroxyde-II



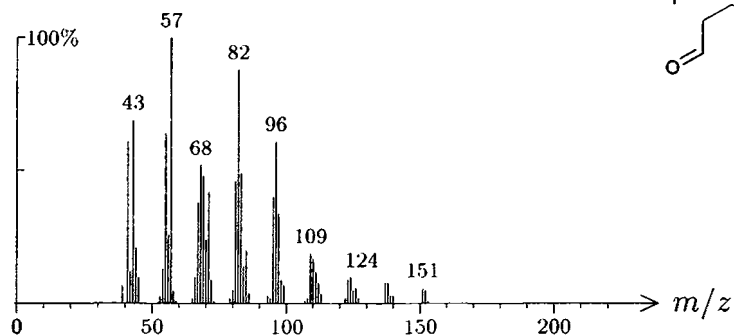
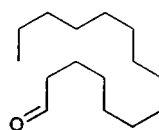
1710  $C_{15}H_{20}O_3$  248 1065  
ferulyl angelate



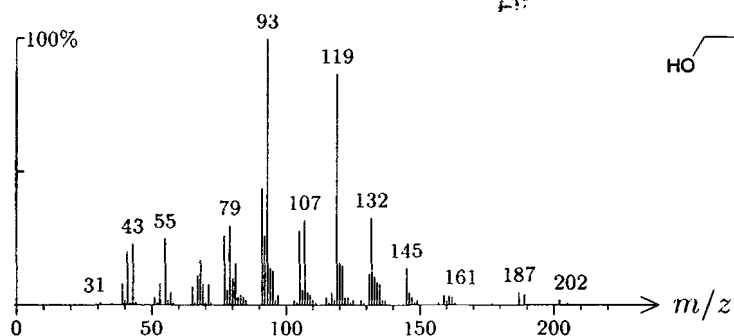
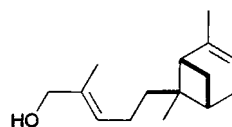
1711  $C_{15}H_{20}O$  216 1645 028152-91-2  
cuparenone,  $\beta$ -



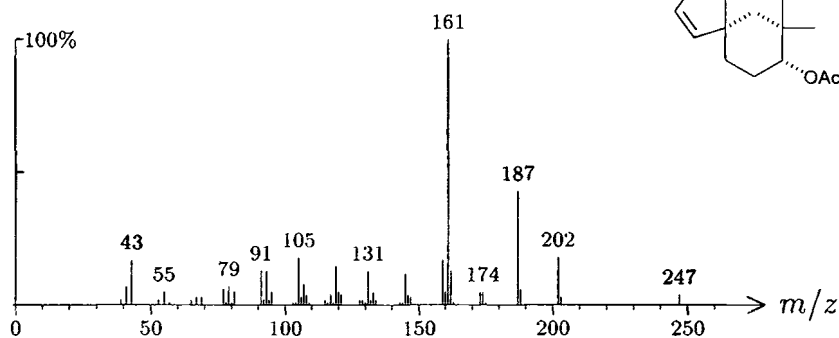
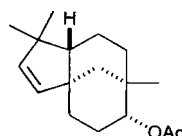
1712 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O 226 1569 002765-11-9  
pentadecanal



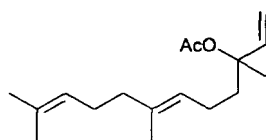
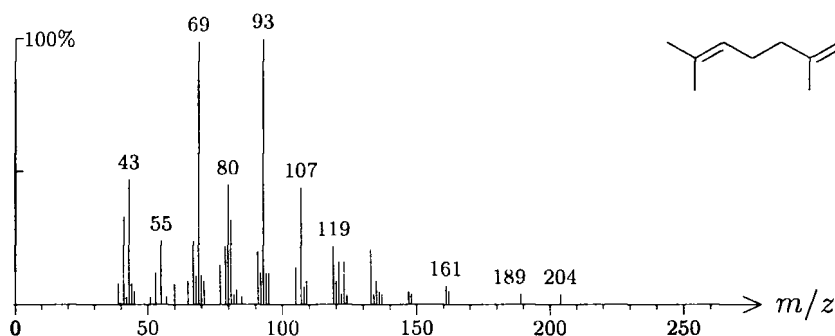
1713 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 987  
bergamotol, (*E*)- $\alpha$ -*trans*-



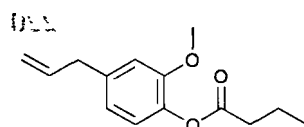
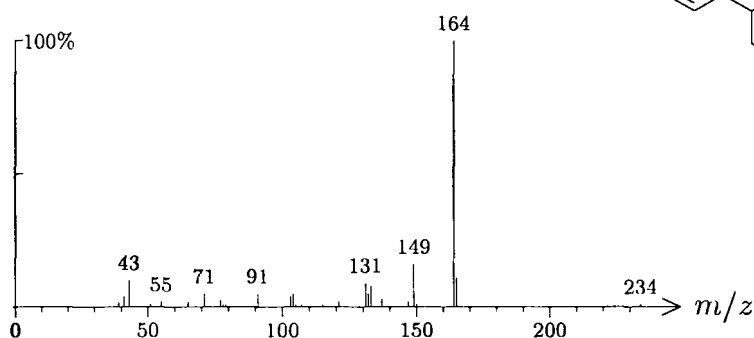
1713 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 775  
cloven-9 $\alpha$ -ol acetate



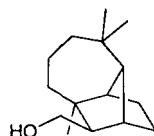
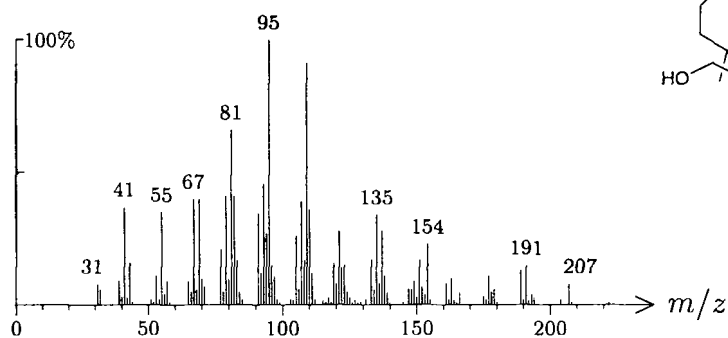
1716 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 106 085611-33-2  
nerolidol acetate, (*E*)-



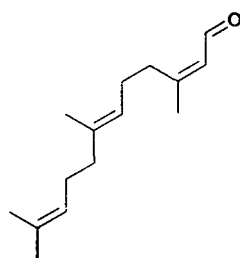
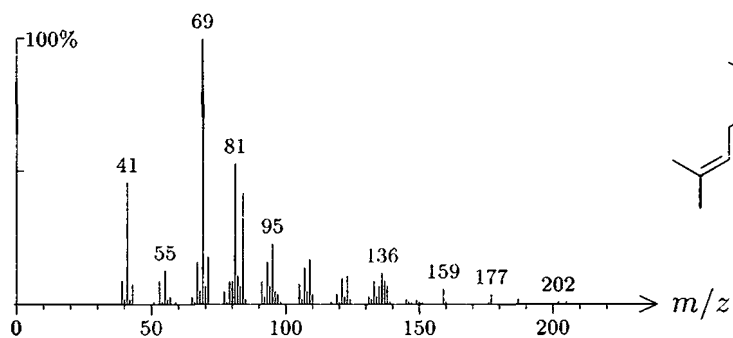
1716 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> 234 165  
eugenol butanoate



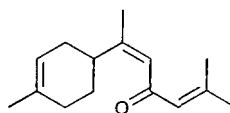
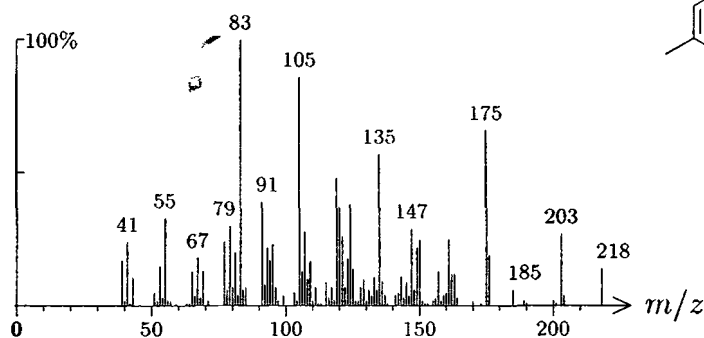
1717 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 1539 000469-27-2  
longifolol



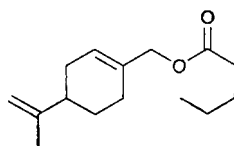
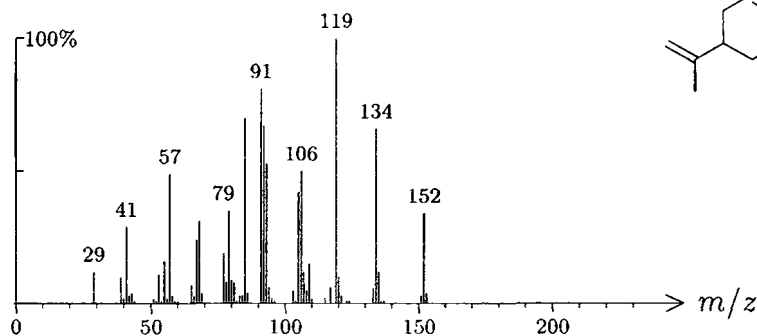
1718 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 240  
farnesal. (2Z,6E)-



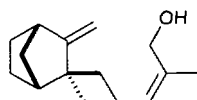
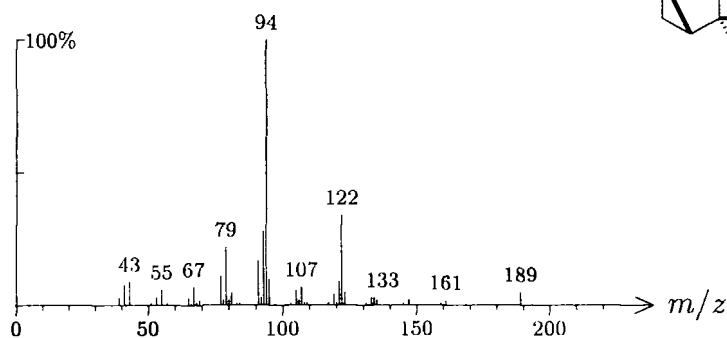
1718 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 1367 056192-70-2  
atlantone, (Z)-α-



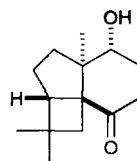
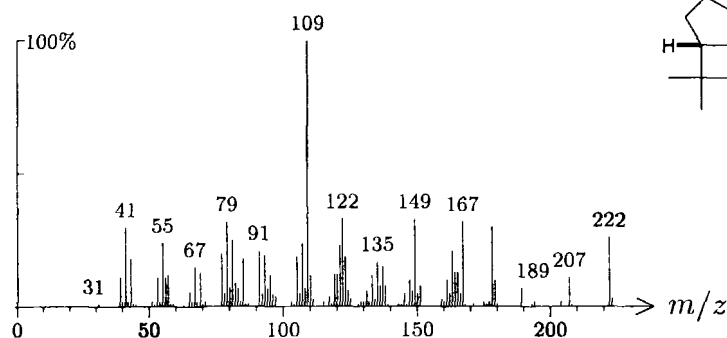
1719 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 1345  
perilla alcohol pentanoate



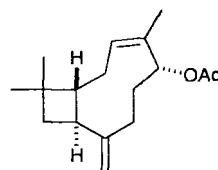
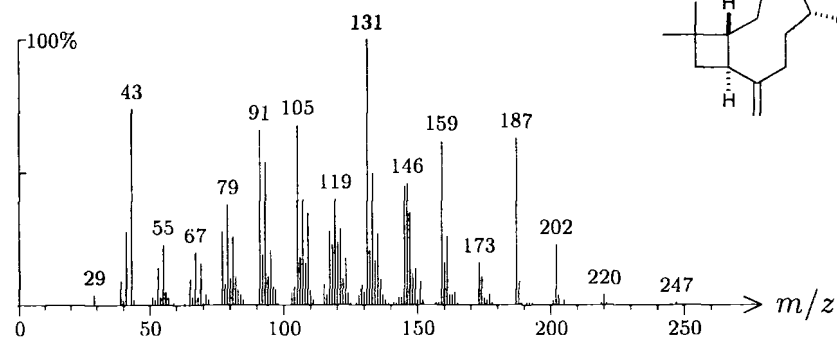
1720 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 994 000077-42-9  
santalol, (Z)-β-



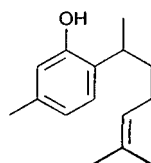
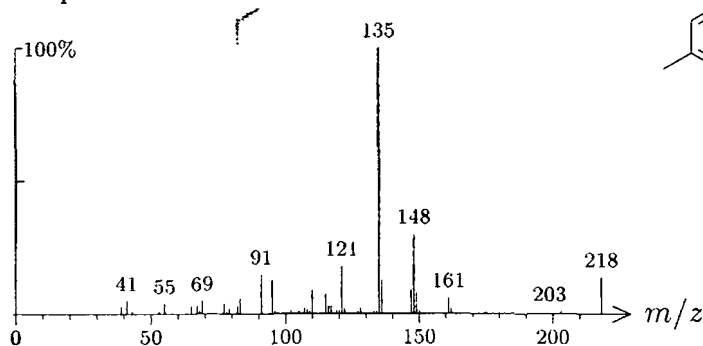
1720 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 222 690 064519-21-7  
panasinsan-8-one, 5α-hydroxy-13-nor-



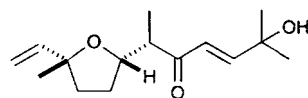
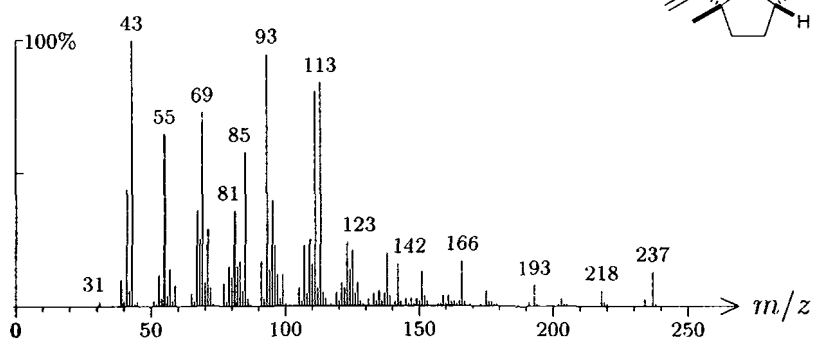
1720 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 1473 032214-91-8  
caryophylla-3,8(13)-dien-5α-ol acetate, (3Z)-



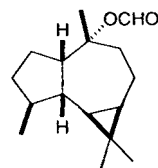
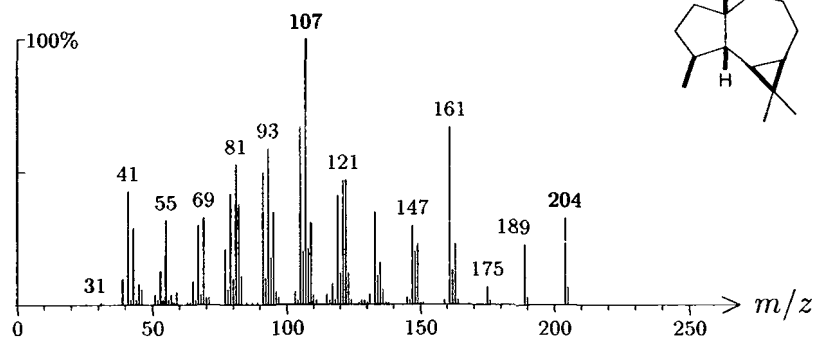
1720 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 667 017194-58-0  
curcuphenol



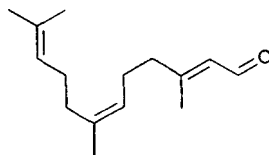
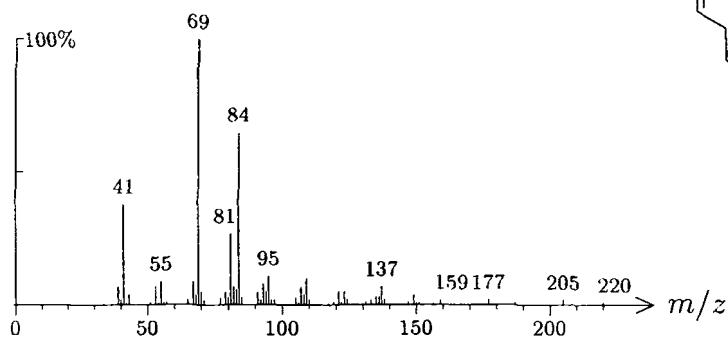
1721 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 252 952  
davanone-2-ol, β-



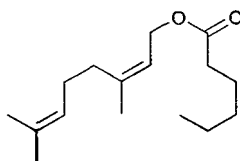
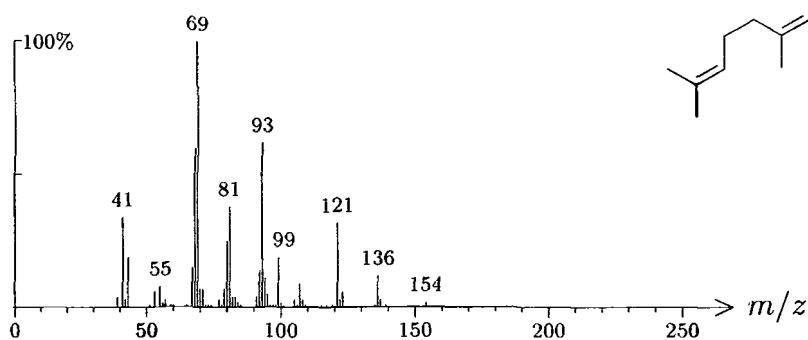
1721 C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 250 145  
ledol formate



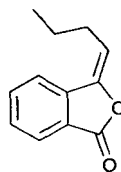
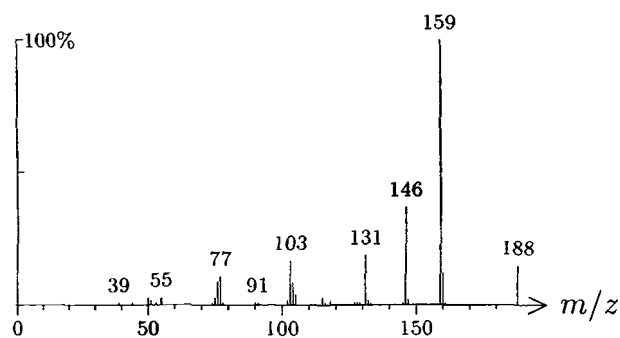
1721  $C_{15}H_{24}O$  220 241  
farnesal, (2*E*,6*Z*)-



1721  $C_{16}H_{28}O_2$  252 229  
neryl hexanoate

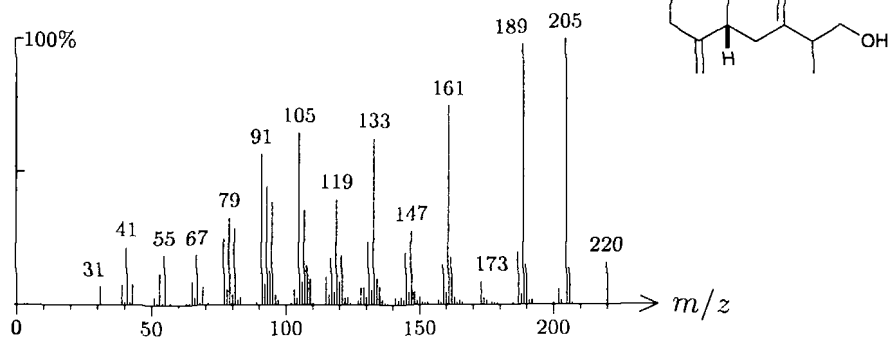


1721  $C_{12}H_{12}O_2$  188 540 076681-73-7  
butylidene phthalide, (*E*)-

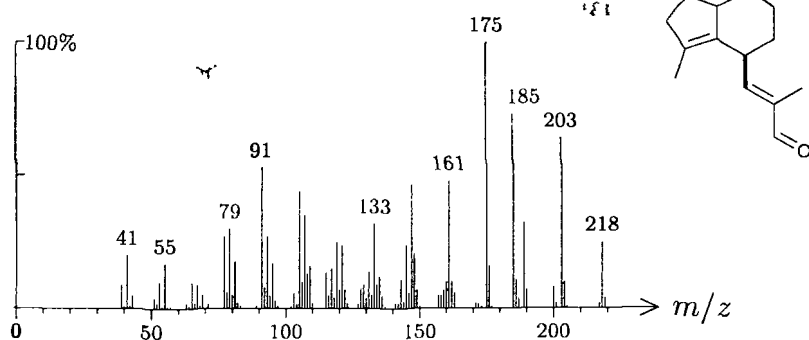


1723 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1141

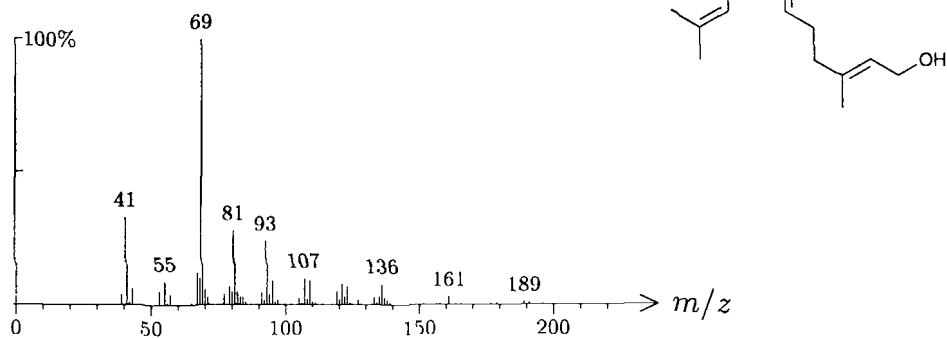
vetselinenol

1723 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 1168

valerenal

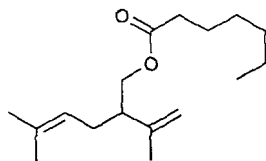
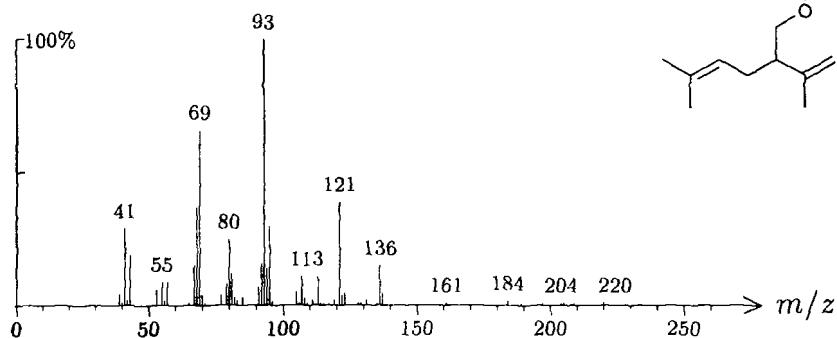
1724 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 252

farnesol, (2E,6E)-

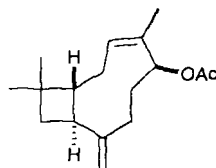
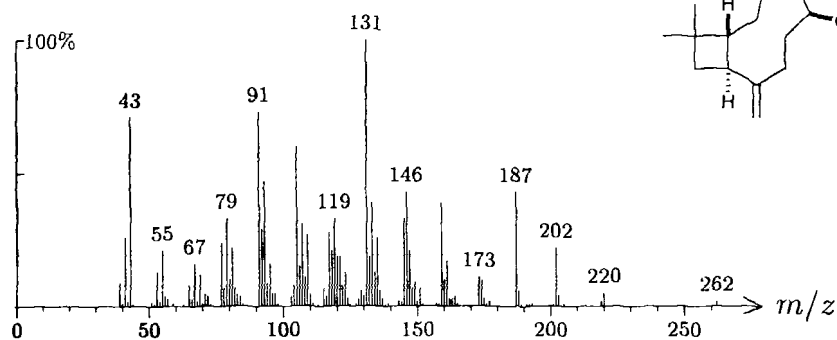




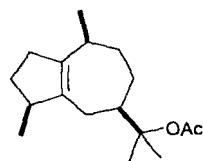
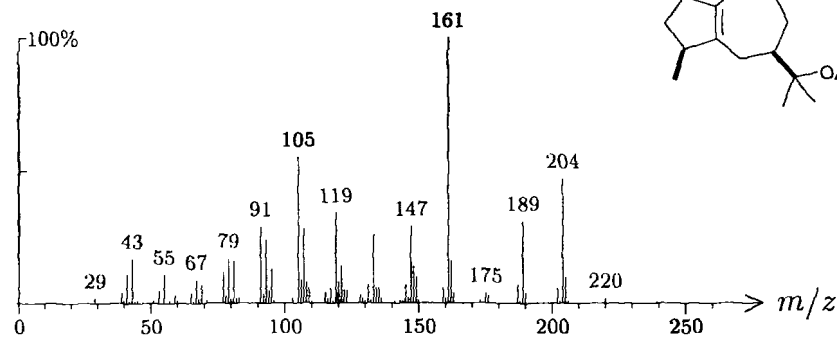
1725 C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 266 443  
lavandulyl heptanoate



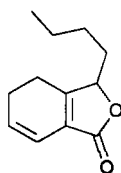
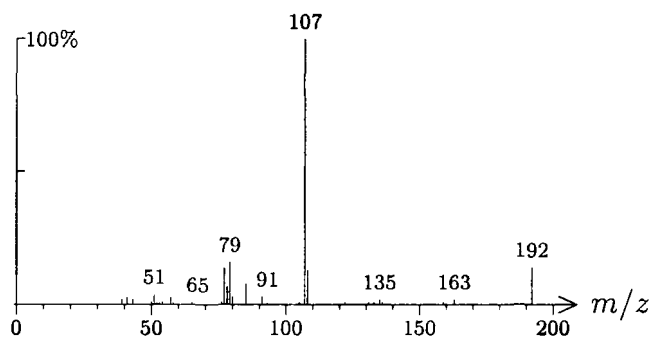
1725 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 820 067843-79-2  
caryophylla-3,8(13)-dien-5 $\beta$ -ol acetate, (3*Z*)-



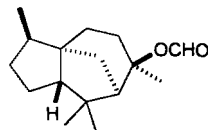
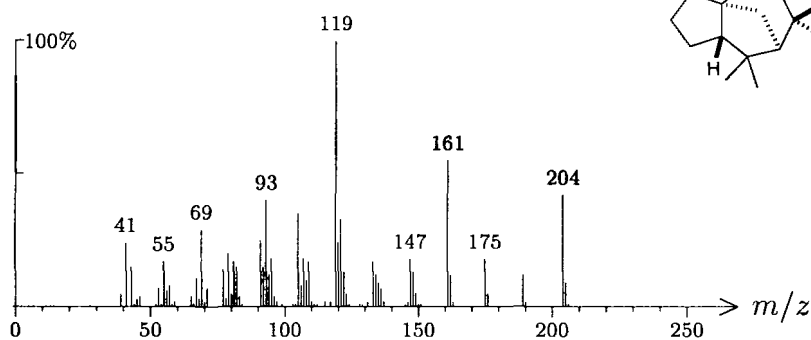
1727 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 1463 000134-28-1  
guaiaol acetate,  $\alpha$ -



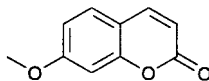
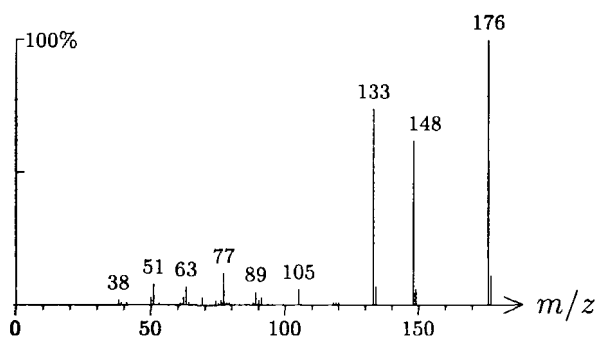
1727 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 192 1498  
sencyunolide



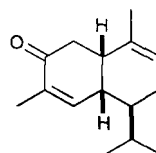
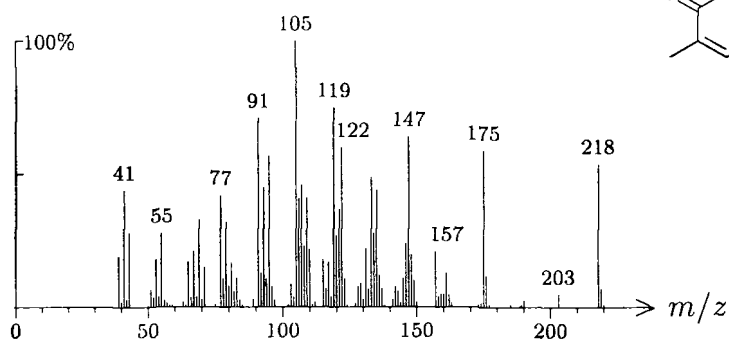
1727 C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 250 146  
cedrol formate



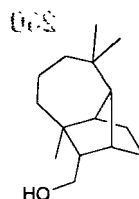
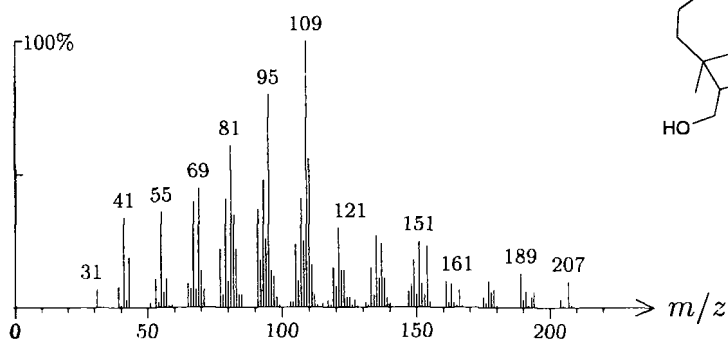
1728 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 176 543 000531-59-9  
herniarin



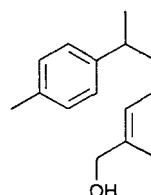
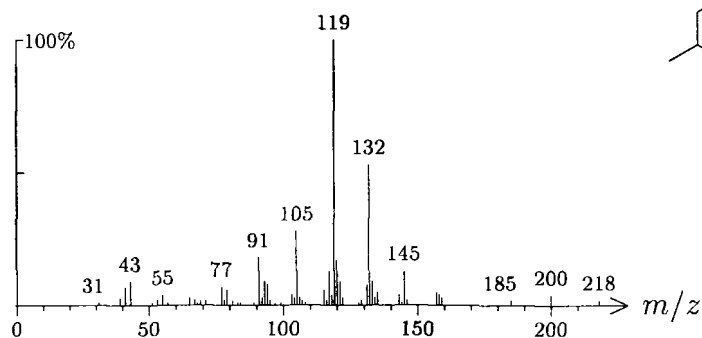
1728 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 691  
muurola-4,9-dien-3-one



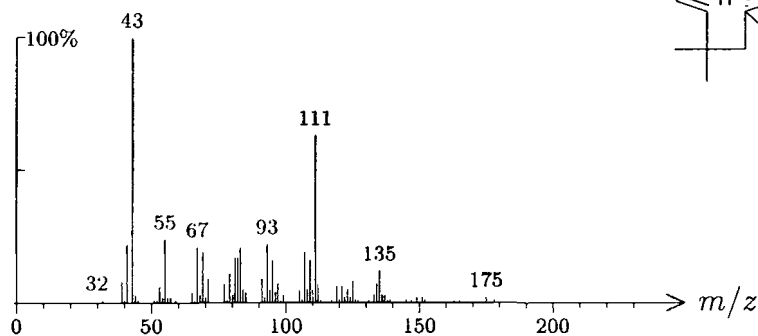
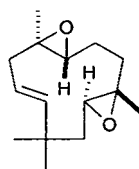
1729 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O 222 705 001139-17-9  
isolongifolol



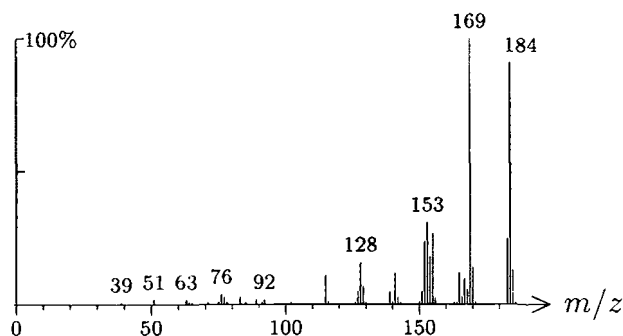
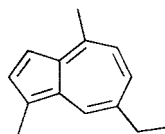
1729 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 1593 039555-18-3  
nuciferol, *E*-



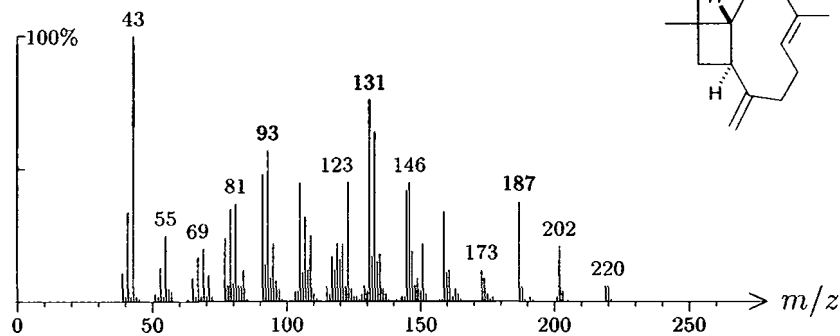
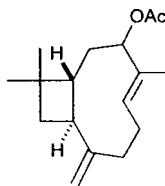
1730 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 293 127760-81-0  
humulene-2,3;6,7-diepoide,  
(2*S*\*,3*S*\*,6*R*\*,7*R*\*,9*E*)-



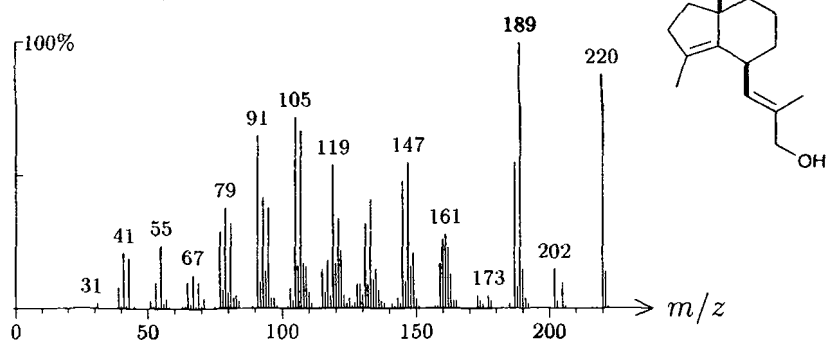
1730 C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> 184 1125 000529-05-5  
chamazulene



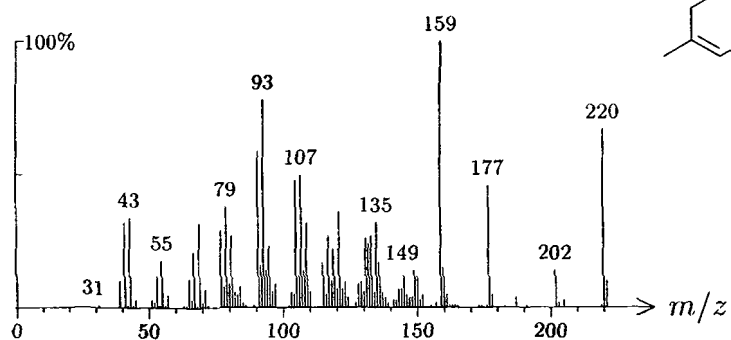
1731 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 925  
caryophyllene, 3-acetoxy-



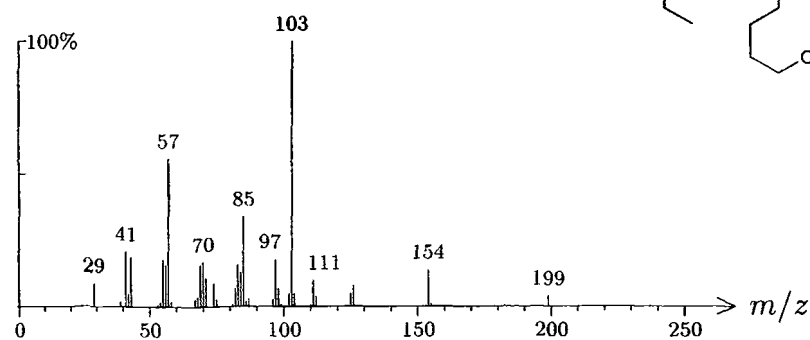
1732 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1651 084249-42-3  
valerenol, (*E*)-



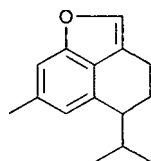
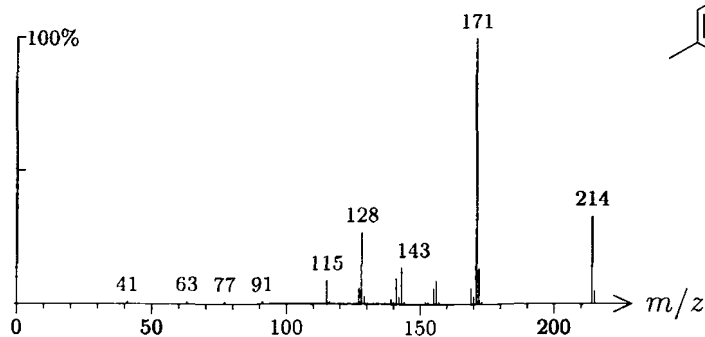
1733 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 692  
cadin-4.10(15)-dien-9 $\beta$ -ol



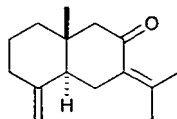
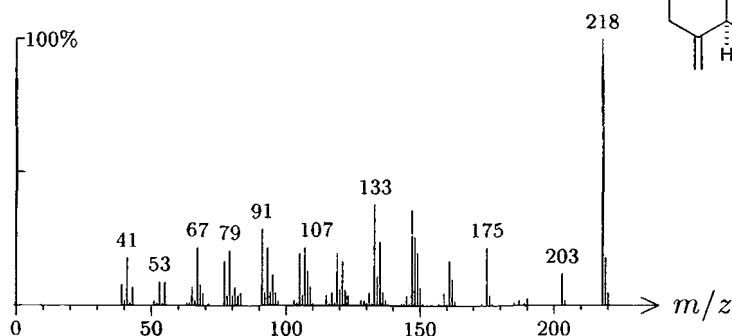
1734 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 256 1288  
undecyl 2-methylbutanoate, *n*-



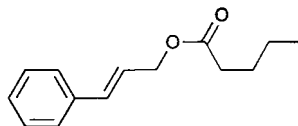
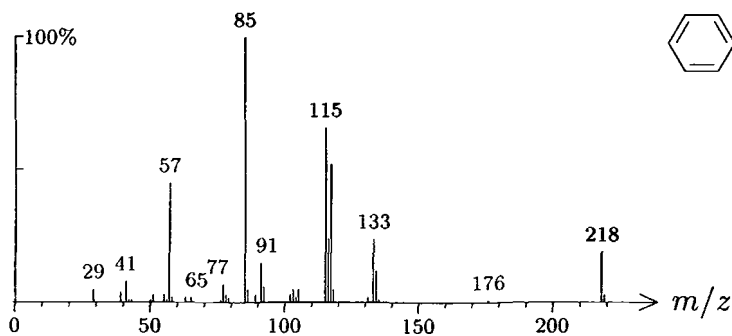
1735 C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O 214 884  
acorafuran



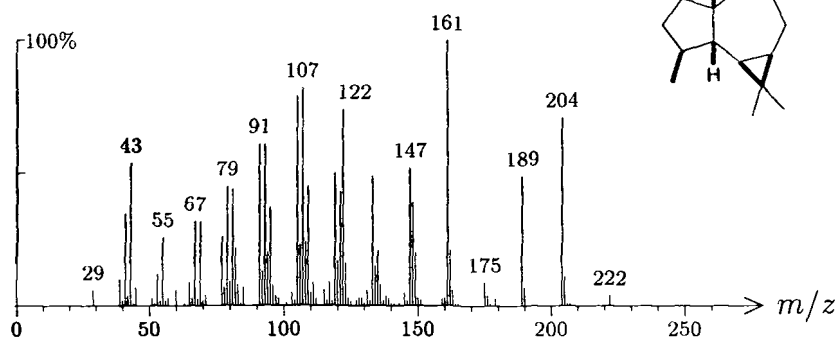
1735 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 1103 054707-47-0  
eudesma-4(15),7(11)-dien-8-one



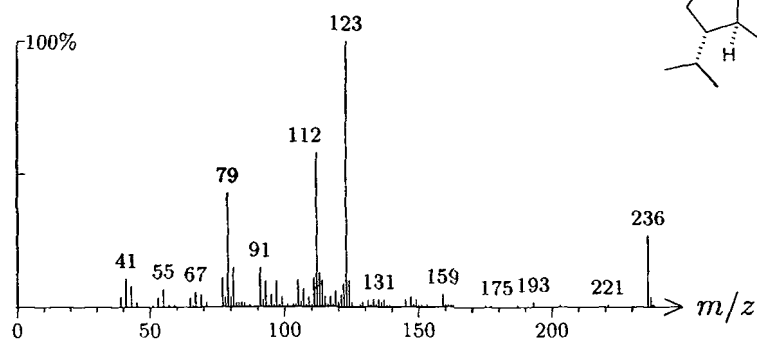
1735 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 218 1346 010482-65-2  
cinnamyl pentanoate, (E)-



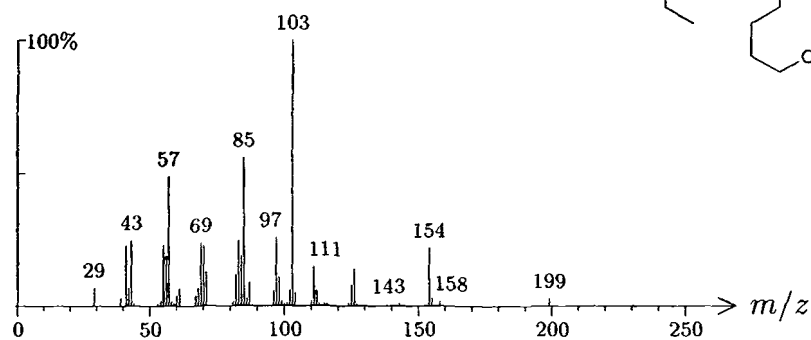
1736  $C_{17}H_{28}O_2$  264 1452  
ledol acetate



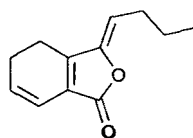
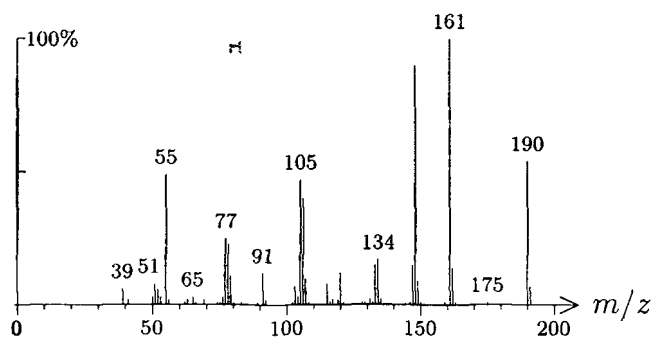
1739  $C_{15}H_{24}S$  236 488  
mintsulfide



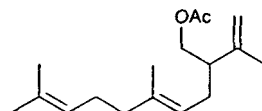
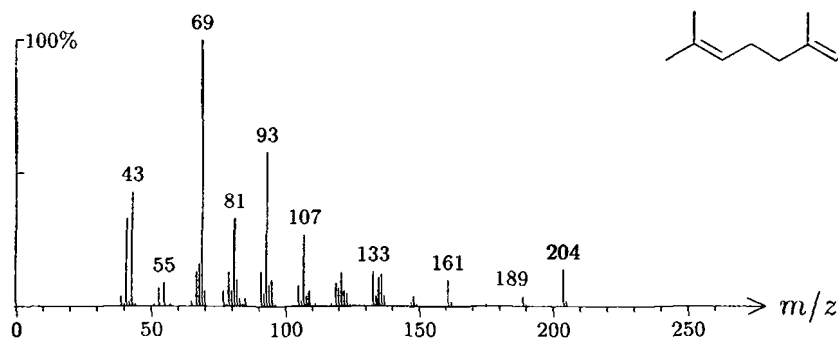
1739  $C_{16}H_{32}O_2$  256 1287  
undecyl 3-methylbutanoate, *n*-



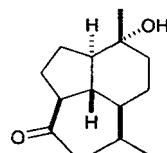
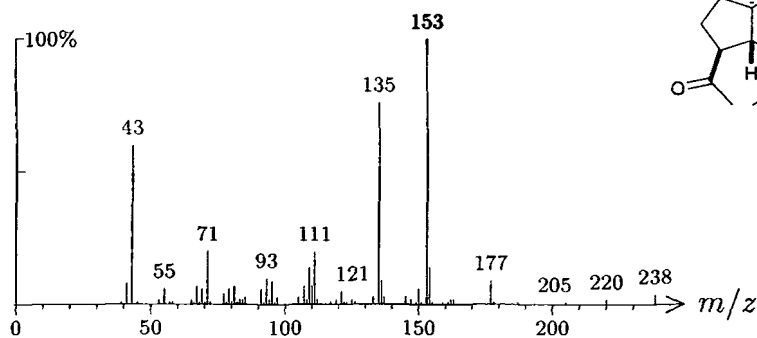
1740 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 190 541 004431-01-0  
ligustilide, (Z)-



1741 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 981 122346-20-7  
sesquilavandulol acetate, (E)-

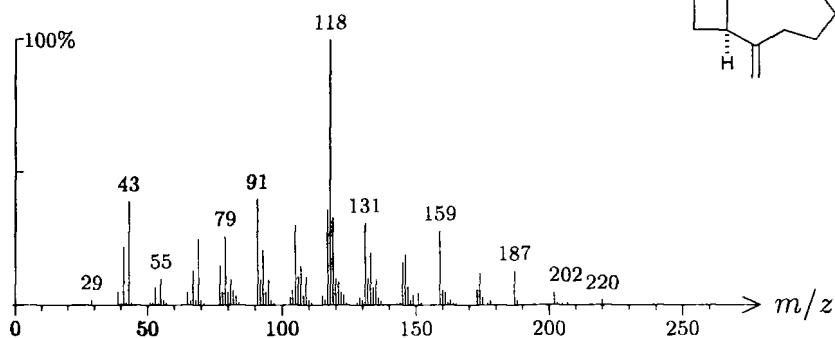
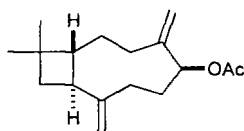


1741 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 92 001911-78-0  
oplopanone

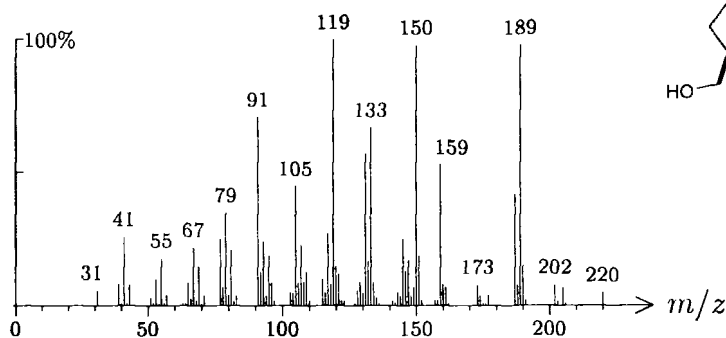
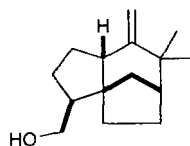




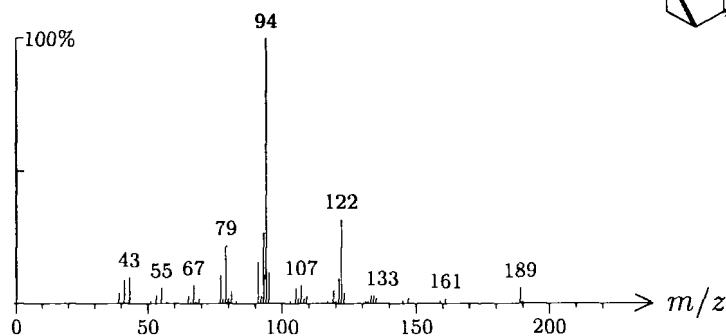
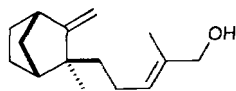
1741 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 1472 099805-59-1  
caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\beta$ -ol acetate



1742 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1142 016223-63-5  
khusimol

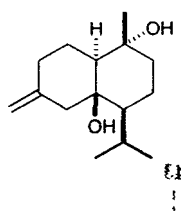
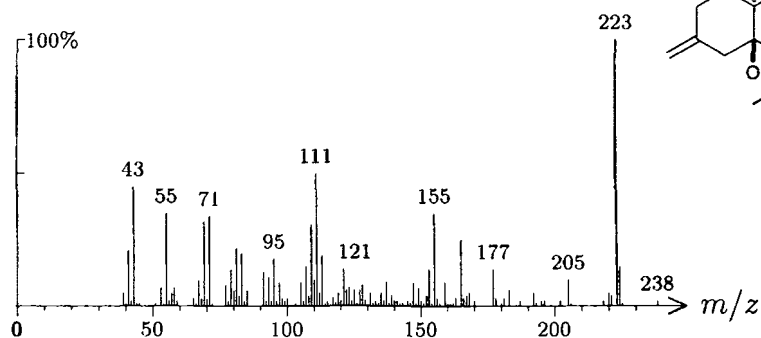
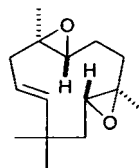
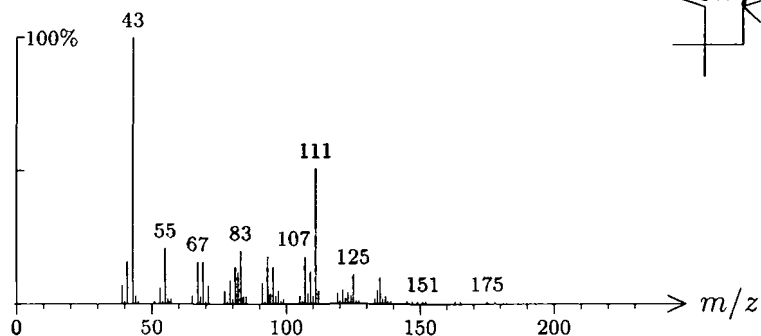
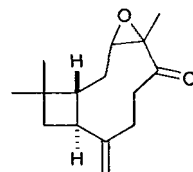
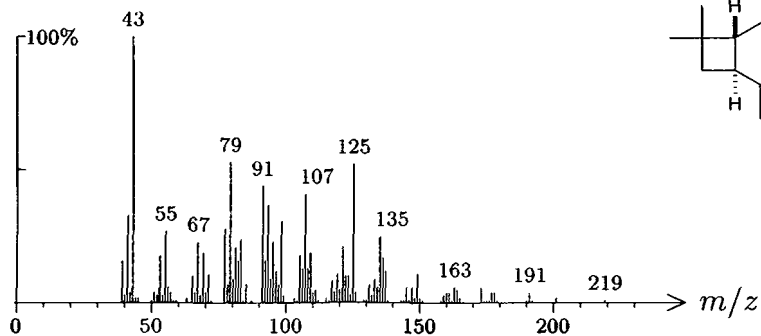


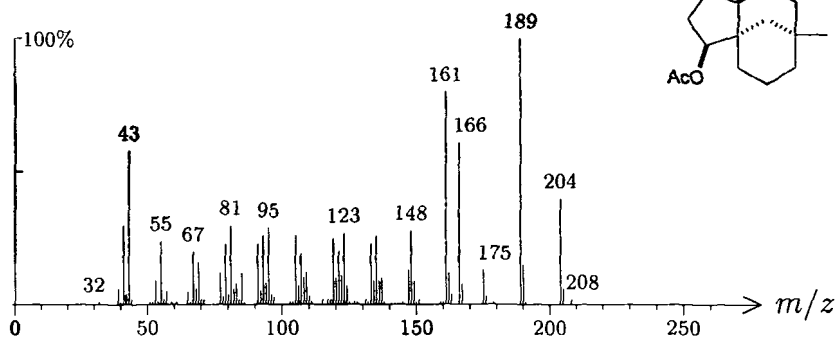
1743 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1594 037172-32-0  
santalol, (*E*)- $\beta$ -



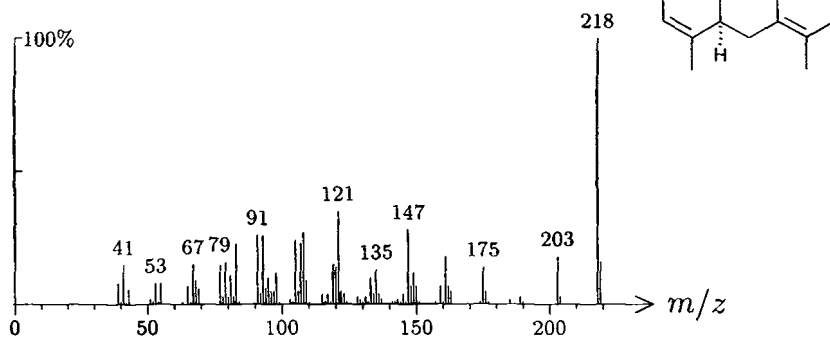
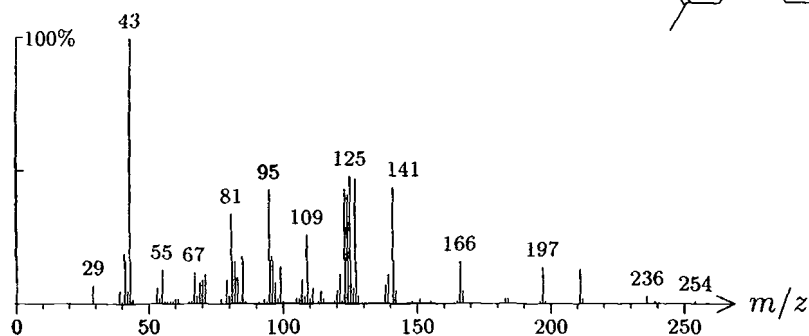
1743 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 882

isocalamendiol

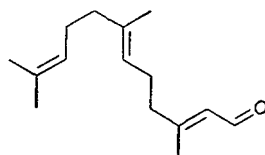
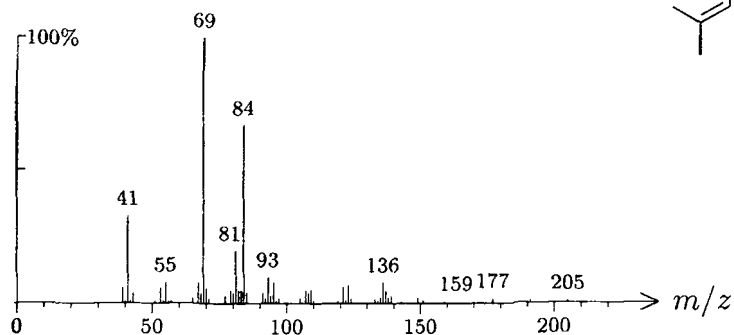
1744 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 372humulene-2,3;6,7-diepoxy,  
(2*S*\*,3*S*\*,6*S*\*,7*S*\*,9*E*)-1744 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 706caryopyllan-5-one, 3,4-epoxy- $\Delta^{8,13}$ -

1745  $C_{17}H_{28}O_2$  264 390clovan-2 $\beta$ -ol acetate1745  $C_{15}H_{22}O$  218 1104

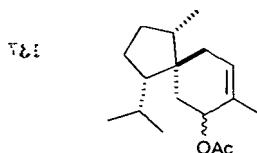
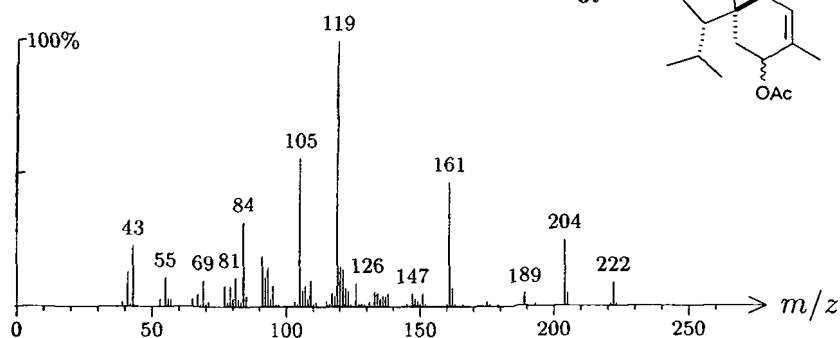
eudesma-3,7(11)-diene-8-one

1746  $C_{15}H_{26}O_3$  254 1429pentyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, *n*-

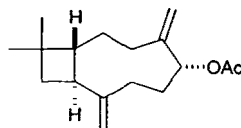
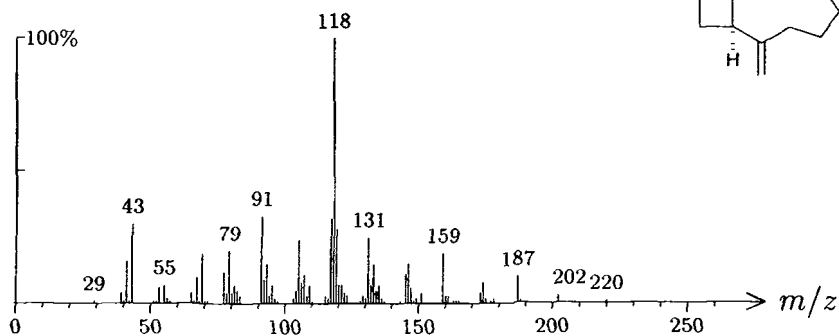
1746 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 242  
farnesal, (2*E*,6*E*)-

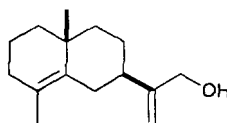
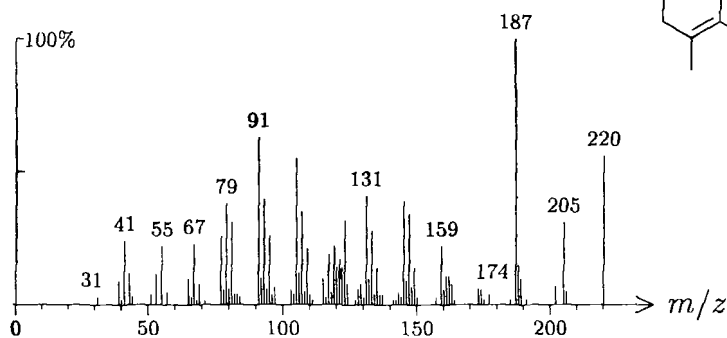
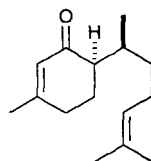
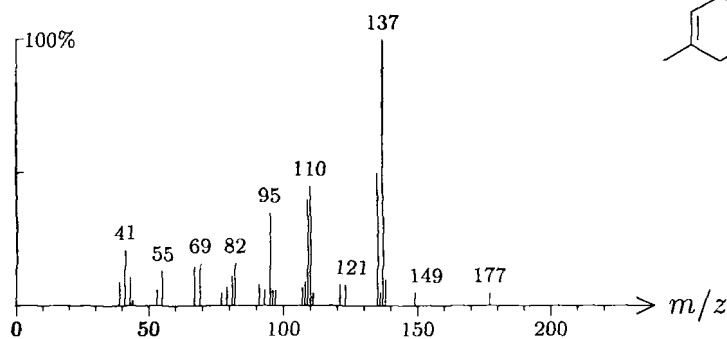
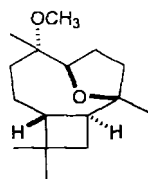
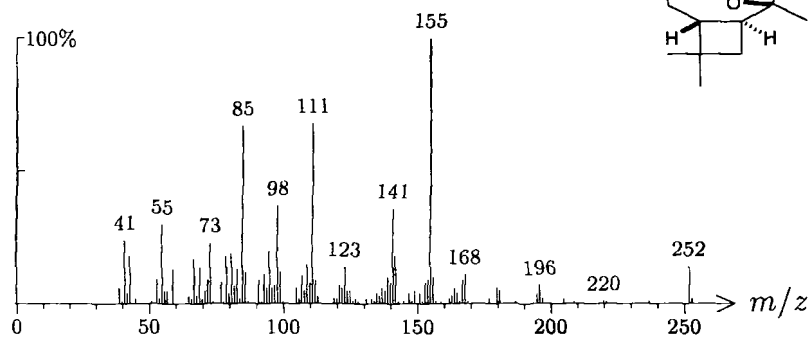


1746 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 928  
acorenol acetate



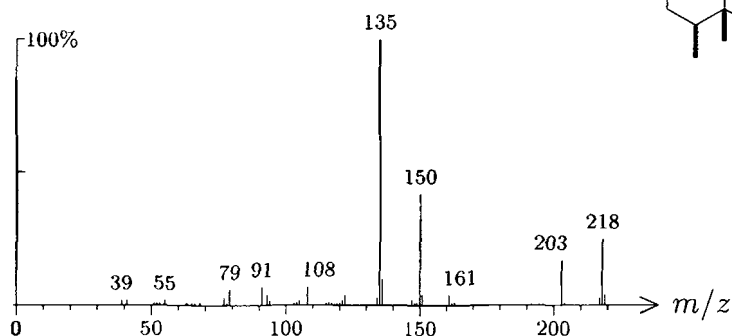
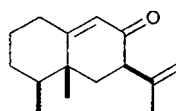
1746 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 1471 099881-55-7  
caryophylla-4(12),8(13)-diene-5α-ol acetate



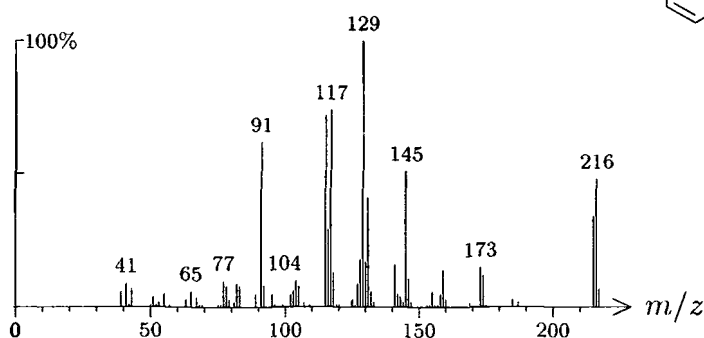
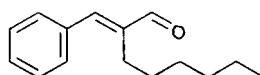
1748 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1551costol,  $\gamma$ -1748 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 1467 072441-70-4bisabolone, (6*S*,7*R*)-1748 C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 252 843caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-4 $\alpha$ -methoxy-  
(1*R*,4*S*,5*R*,8*R*,9*S*-)

1753 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 988

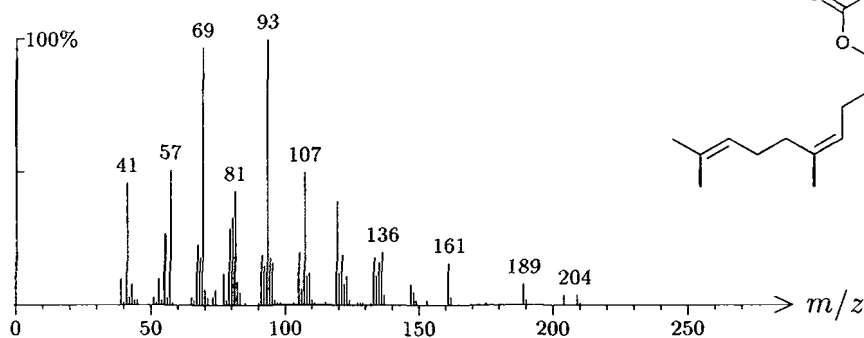
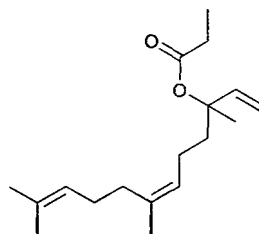
neopetasone

1753 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O 216 563 000101-86-0

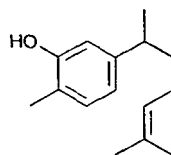
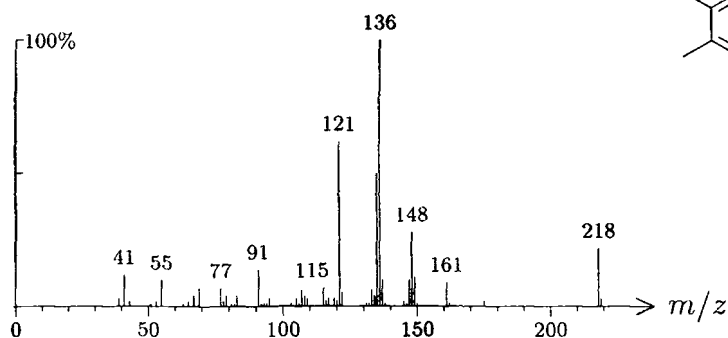
cinnamaldehyde, 2-hexyl-, (E)-

1755 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 278 124

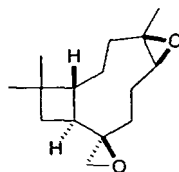
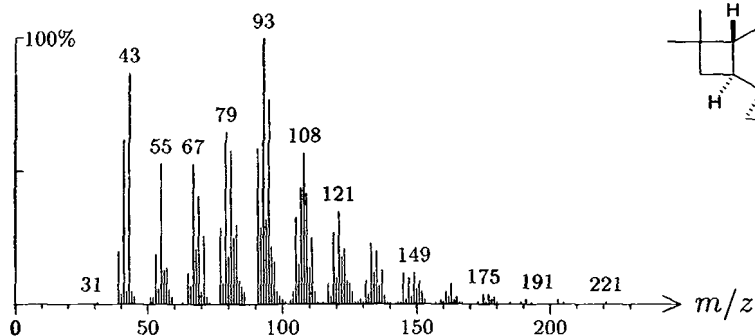
nerolidol propionate, (Z)-



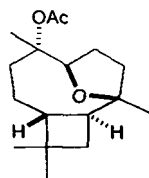
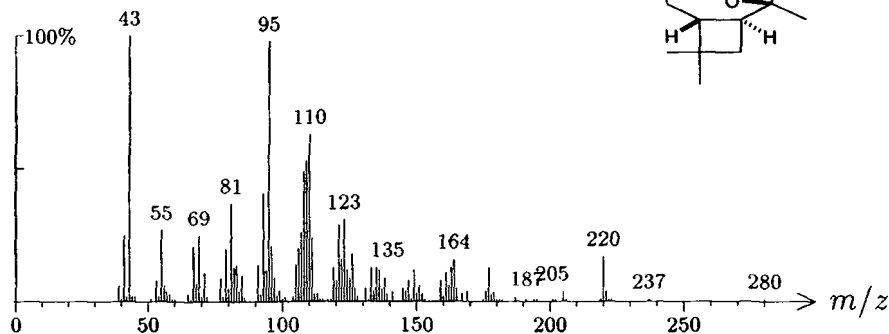
1755 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 666 030199-26-9  
xanthorrhizol



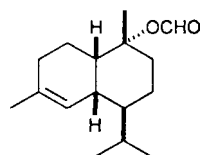
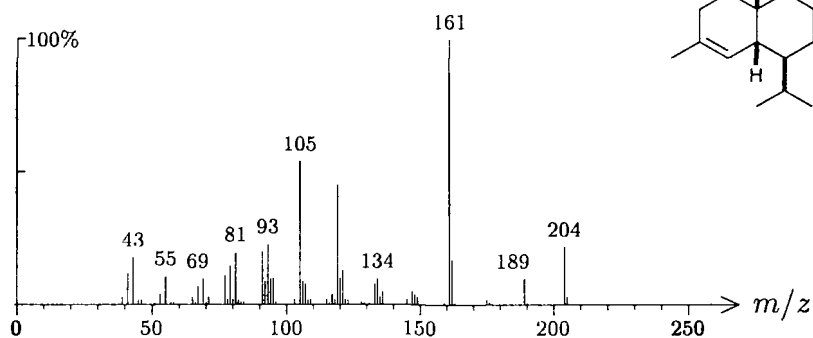
1756 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 378  
caryophyllane, 4β,5β;8β,13-diepoxy-



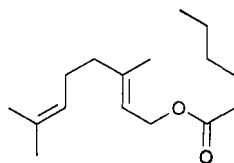
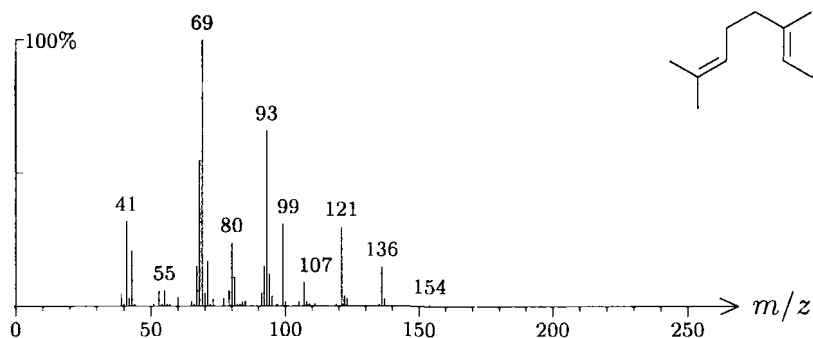
1756 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> 280 844  
caryophyllane, 5β,8β-epoxy-4α-acetoxy-  
(1*R*,4*S*,5*R*,8*R*,9*S*-)



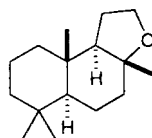
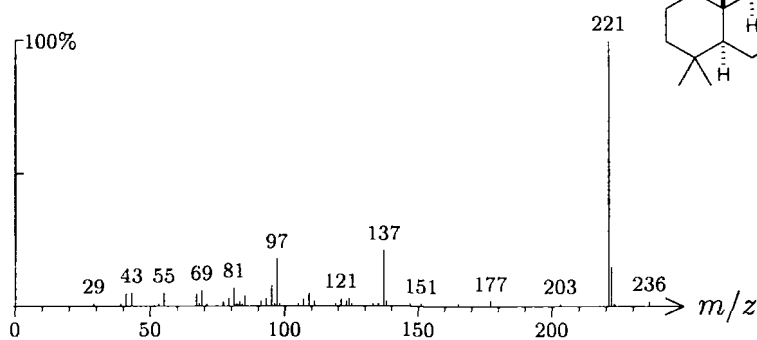
1756 C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 250 147  
cadinol formate,  $\delta$ -



1757 C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 252 230 010032-02-7  
geranyl hexanoate

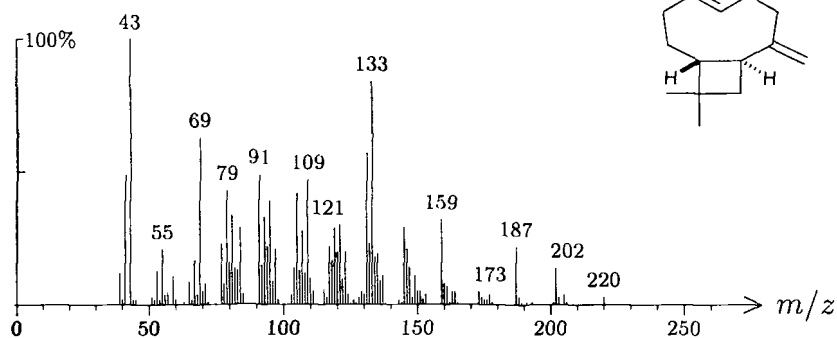


1758 C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O 236 1446 006790-58-5  
ambroxide

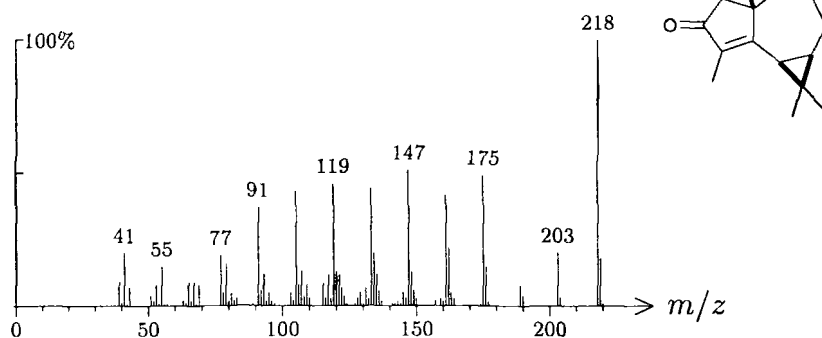




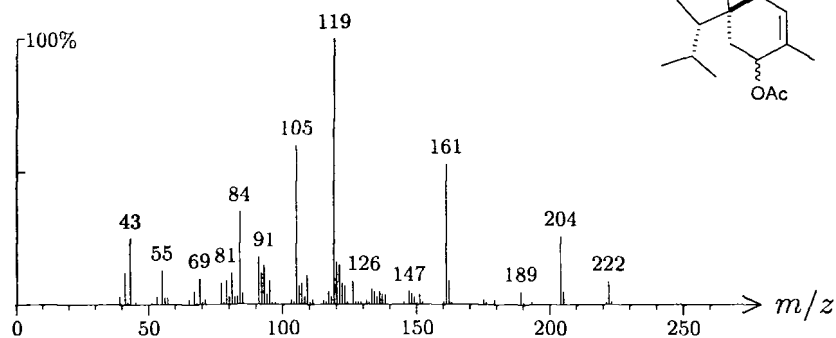
1759  $C_{17}H_{26}O_2$  262 1196  
caryophyllene, 6-acetoxy- (*1R,6R,9S*)-



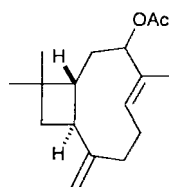
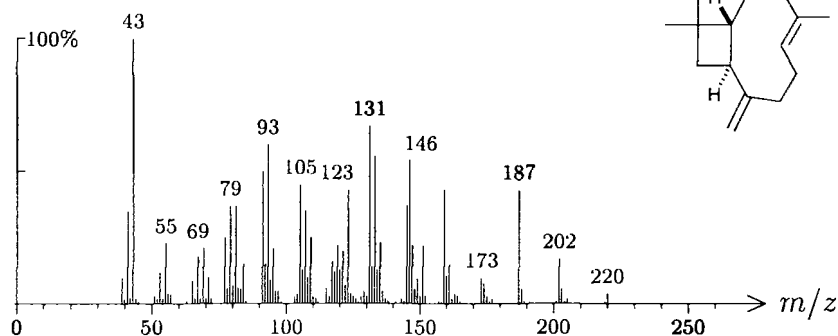
1760  $C_{15}H_{22}O$  218 878 053584-68-2  
cyclocolorenone



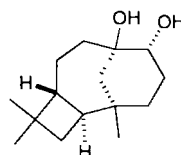
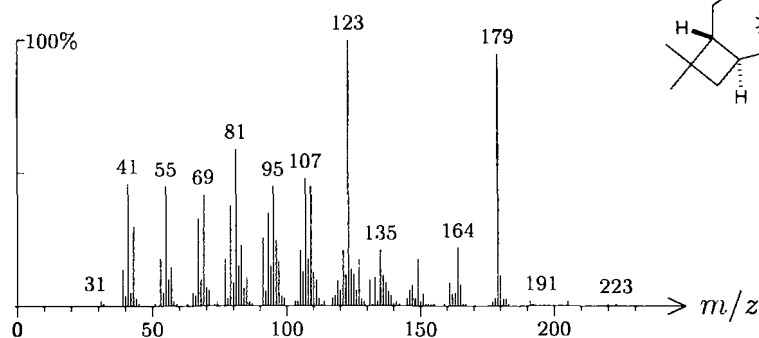
1761  $C_{17}H_{28}O_2$  264 929  
acorenol acetate (isomer)



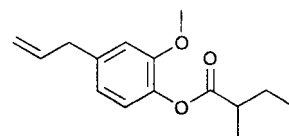
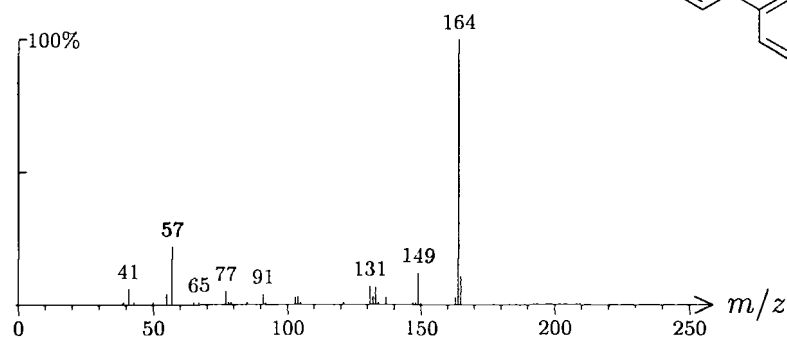
1763  $C_{17}H_{26}O_2$  262 926  
caryophyllene, 3-acetoxy- (isomer)



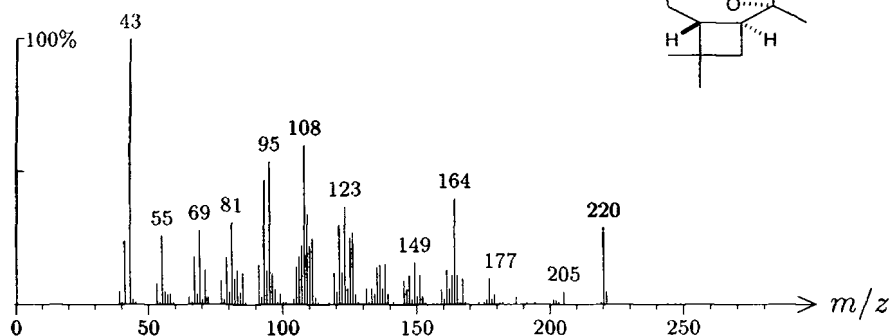
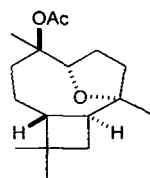
1764  $C_{15}H_{26}O_2$  238 693 099805-54-6  
isocaryolan-8.9 $\alpha$ -diol, 1.8-di-*epi*-



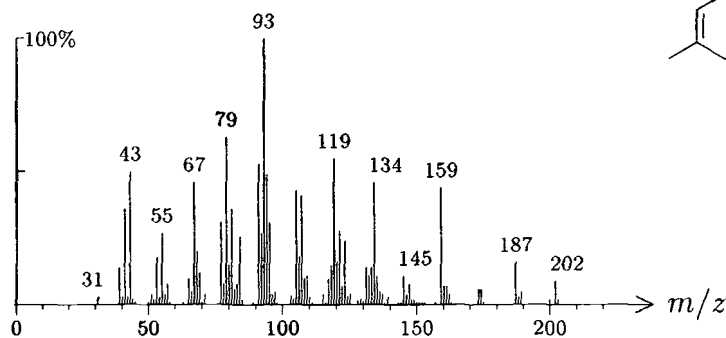
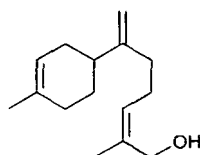
1764  $C_{15}H_{20}O_3$  248 193  
eugenol 2-methylbutanoate



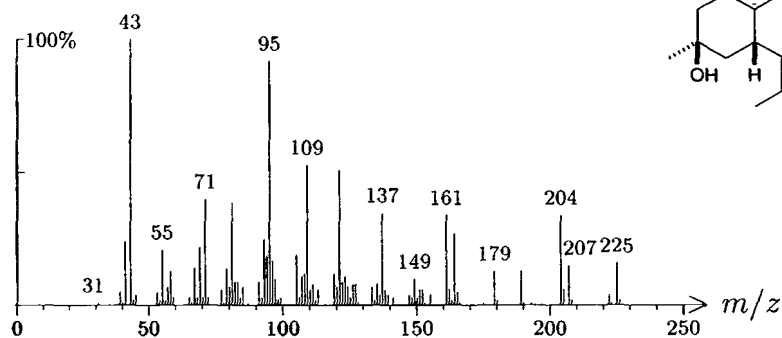
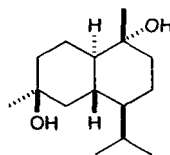
1765  $C_{17}H_{28}O_3$  280 848  
 caryophyllane,  
 (1*R*,4*R*,5*S*,8*S*,9*S*-)  
 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-4 $\beta$ -acetoxy-



1765  $C_{15}H_{24}O$  220 1595 010067-28-4  
 lanceol, (*Z*)-

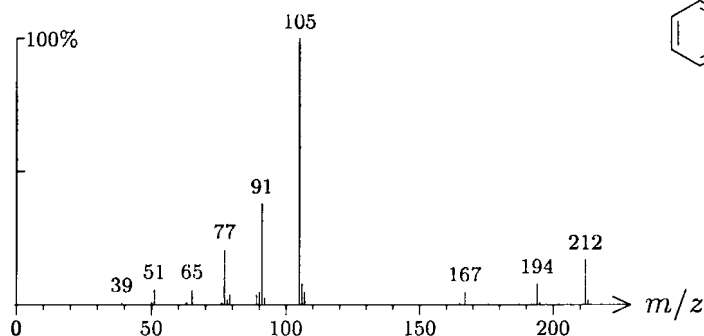
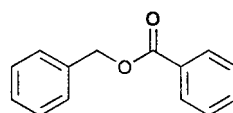


1765  $C_{15}H_{28}O_2$  240 318  
 cadina-4 $\beta$ ,10 $\alpha$ -diol

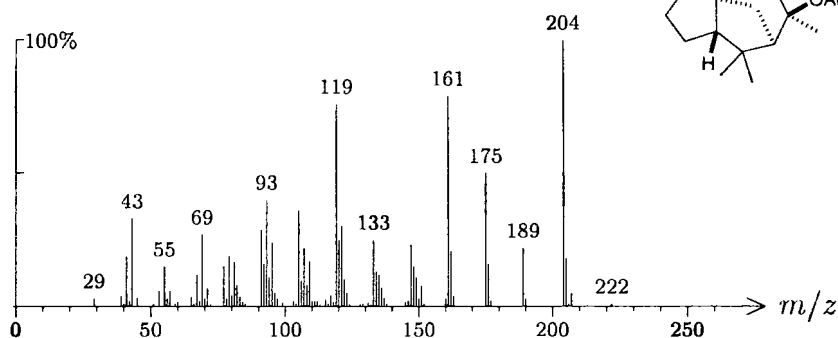
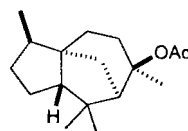


1766 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 212 93 000120-51-4

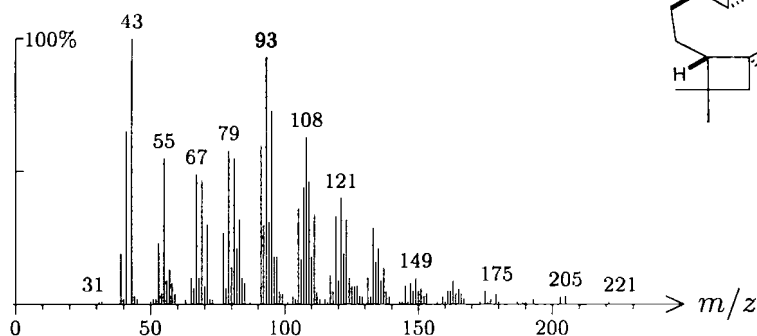
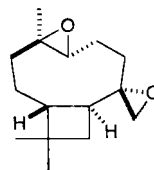
benzyl benzoate

1767 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 1453 000077-54-3

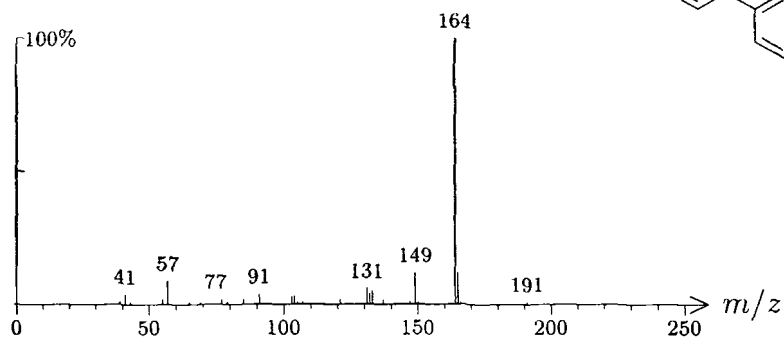
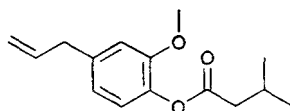
cedrol acetate

1769 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 377

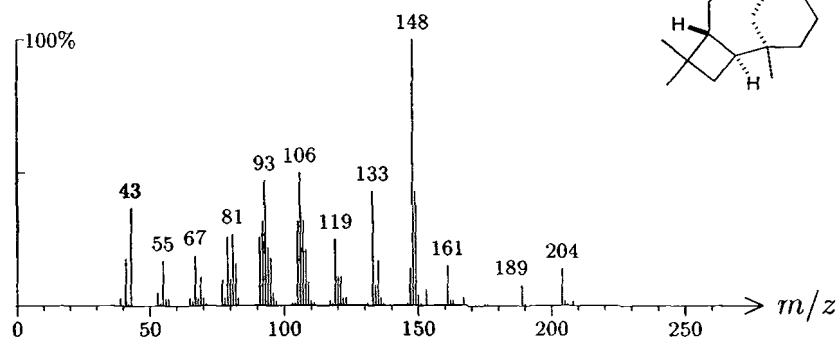
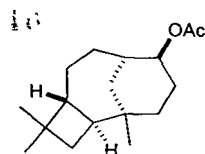
caryophyllane, 4β,5α;8α,13-diepoxy-



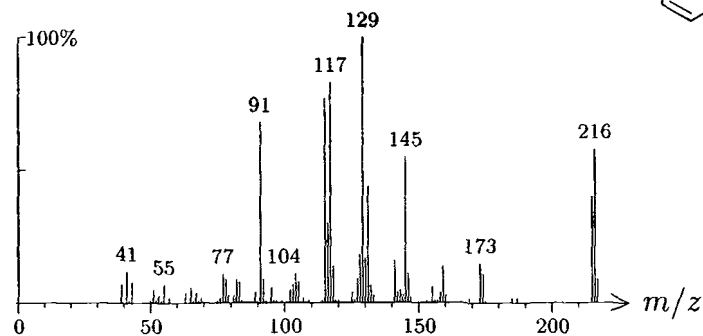
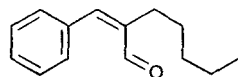
1770  $C_{15}H_{20}O_3$  248 192  
eugenol 3-methylbutanoate



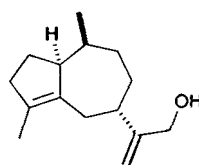
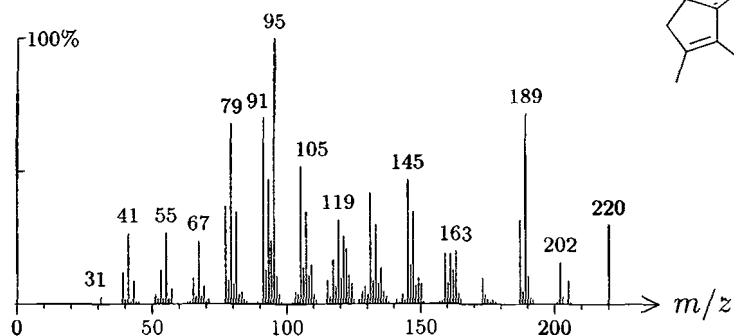
1771  $C_{17}H_{28}O_2$  264 849  
isocaryolane, 1,8-di-*epi*-9 $\beta$ -acetoxy-



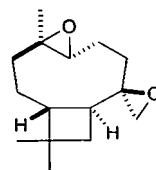
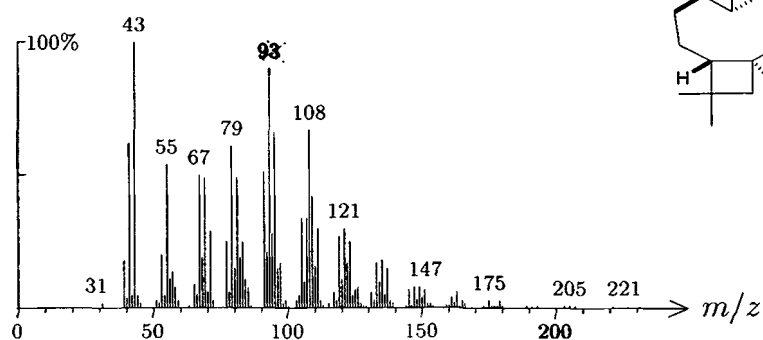
1773  $C_{15}H_{20}O$  216 564 000101-86-0  
cinnamaldehyde, 2-hexyl-, (*Z*)-



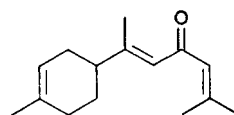
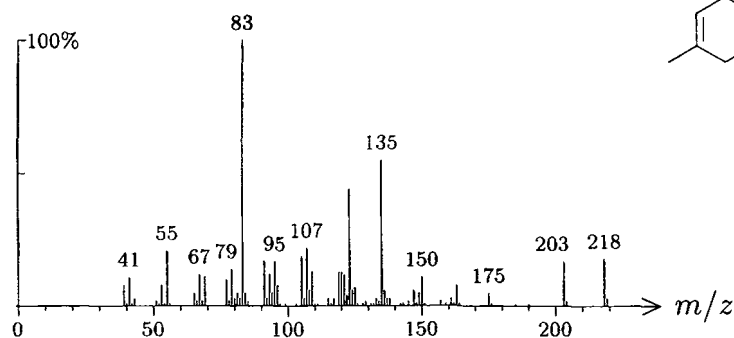
1773 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 444 087745-29-7  
aciphyllol alcohol



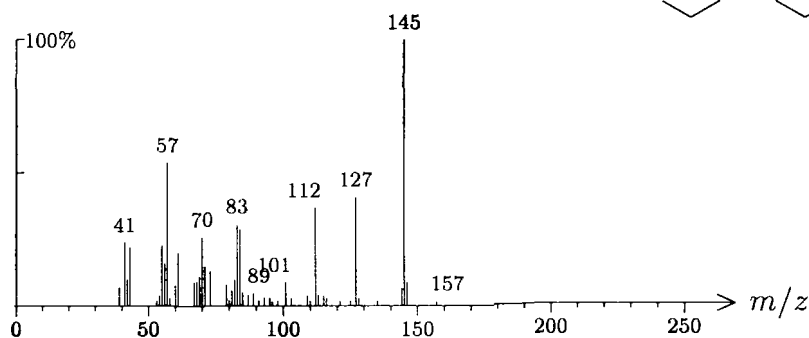
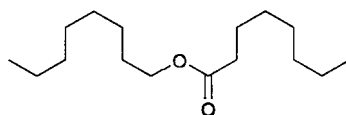
1775 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 376 0 305  
caryophyllane, 4β,5α;8β,13-diepoxy-



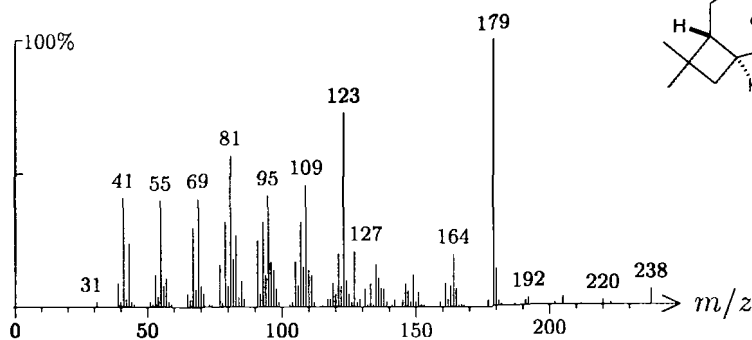
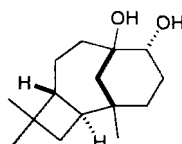
1777 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 767 108645-54-1  
atlantone, (E)-α-



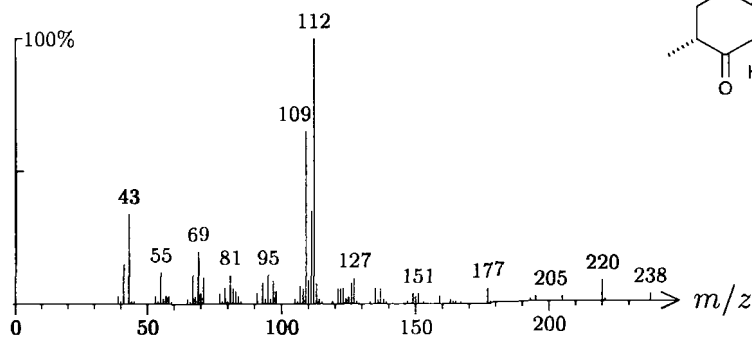
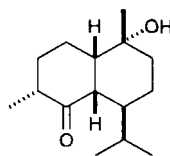
1779  $C_{16}H_{32}O_2$  256 1561 002306-88-9  
octyl octanoate



1780  $C_{15}H_{26}O_2$  238 707 099881-54-6  
isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol

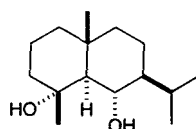
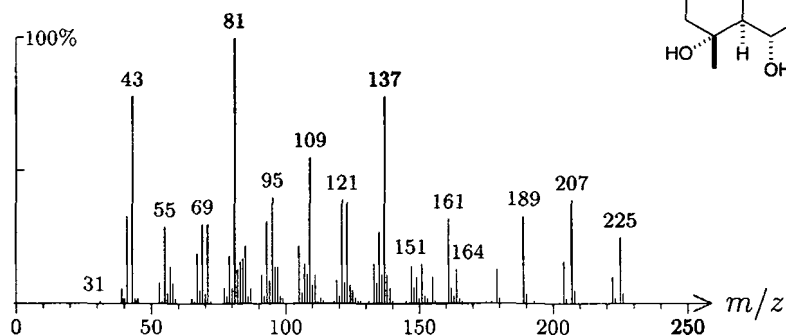
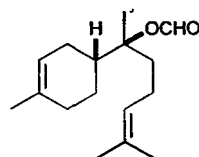
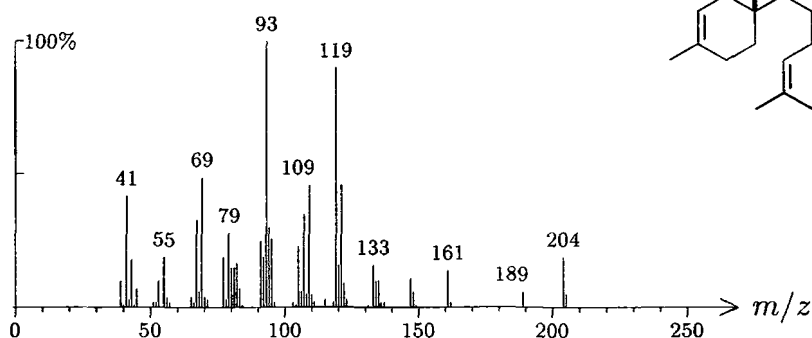
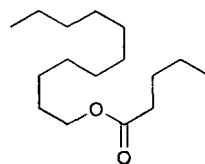
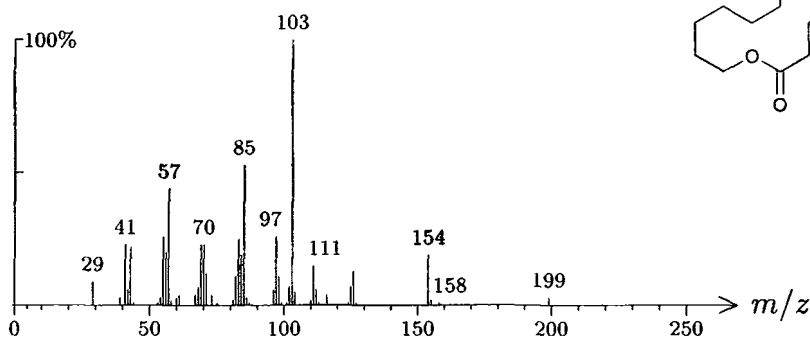


1783  $C_{15}H_{26}O_2$  238 1403  
muurolan-4-one, 9 $\alpha$ -hydroxy-



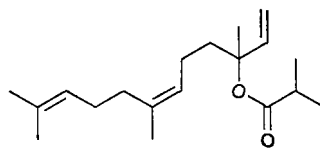
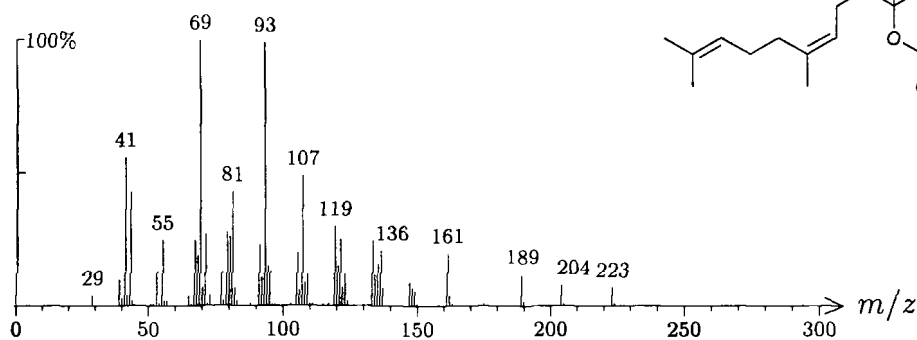
1784 C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 240 1407

ajanol

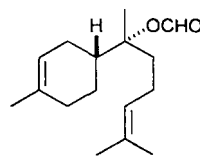
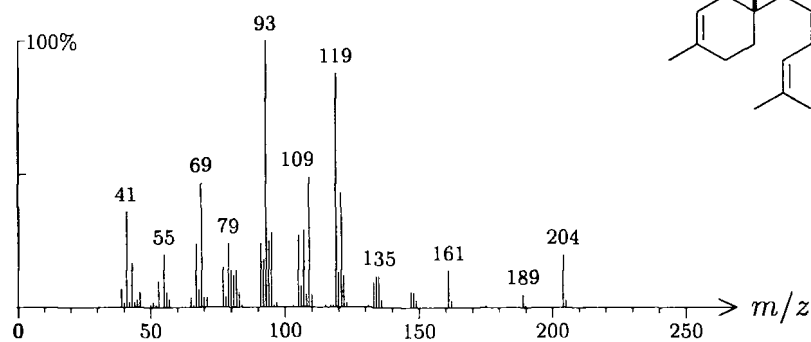
1785 C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 250 149bisabolol formate, *epi*- $\alpha$ -1786 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 256 1263 081186-23-4undecyl pentanoate, *n*-



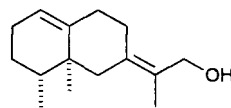
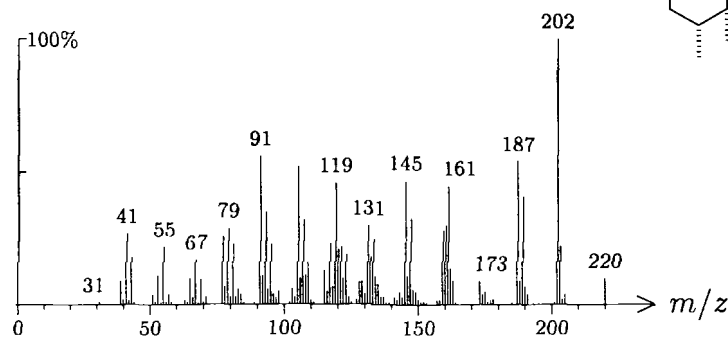
1788 C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 292 1324  
nerolidol isobutanoate, (*Z*)-



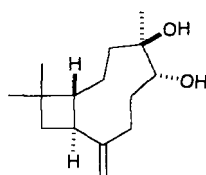
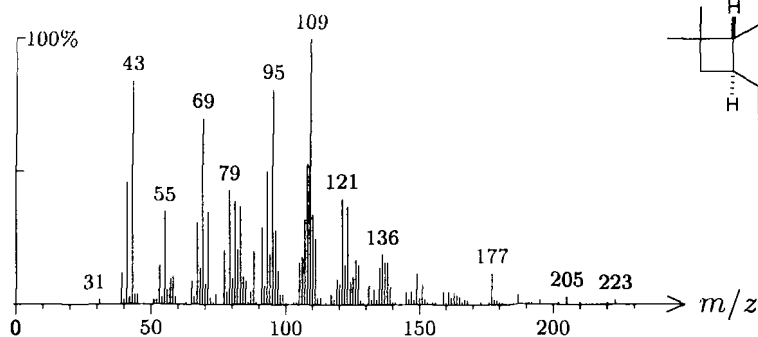
1788 C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 250 148  
bisabolol formate,  $\alpha$ -



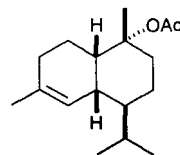
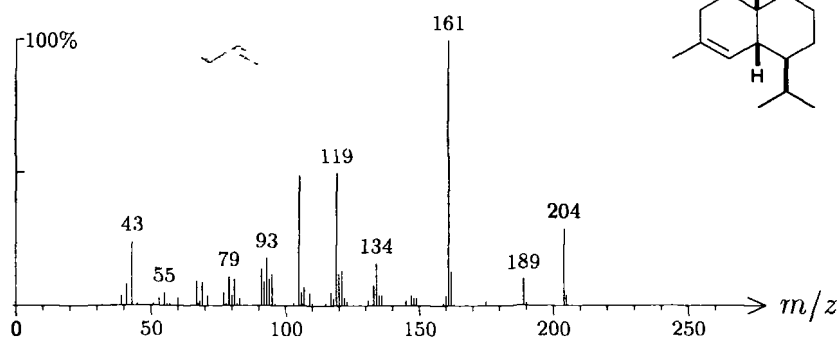
1788 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O 220 828 022387-74-2  
valencenol, *iso*-(*E*)



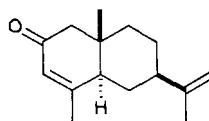
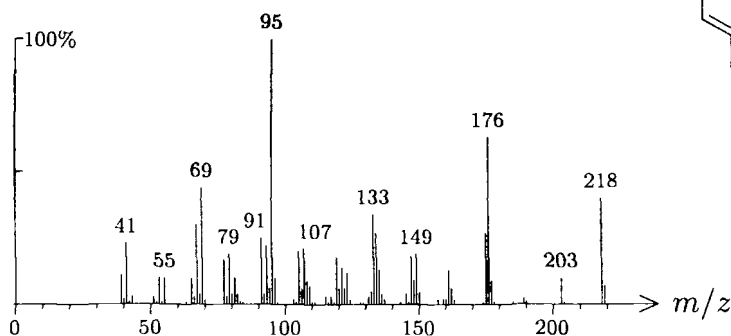
1789  $C_{15}H_{26}O_2$  238 777  
dihydrocaryophyllen-4 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol

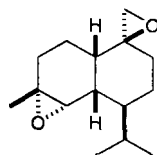
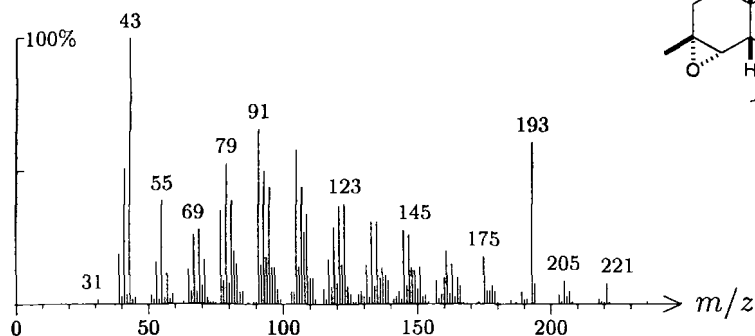


1790  $C_{17}H_{28}O_2$  264 107  
cadinol acetate,  $\delta$ -

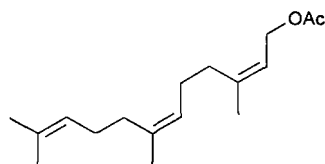
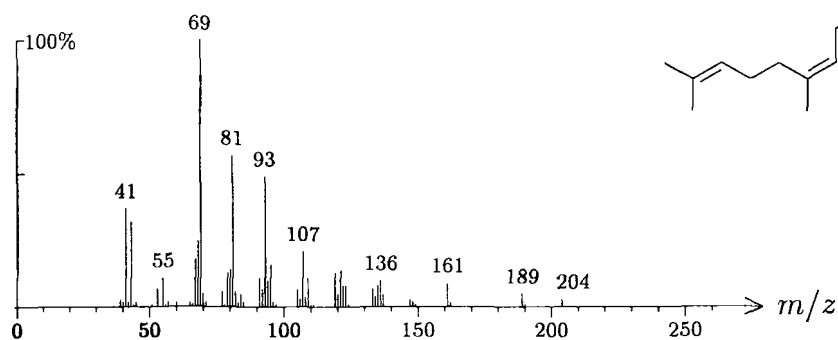


1790  $C_{15}H_{22}O$  218 797  
eudesma-3,11-dien-2-one

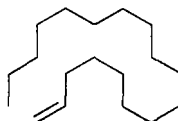
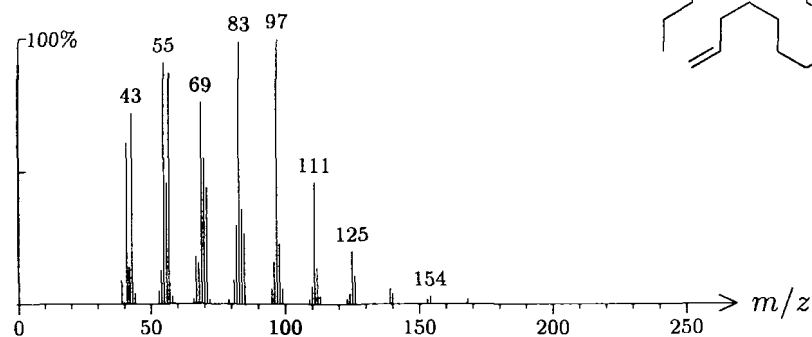


1791  $C_{15}H_{24}O_2$  236 708muurolene, diepoxy- $\gamma$ -1792  $C_{17}H_{28}O_2$  264 1134

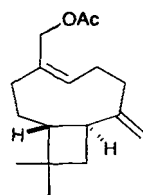
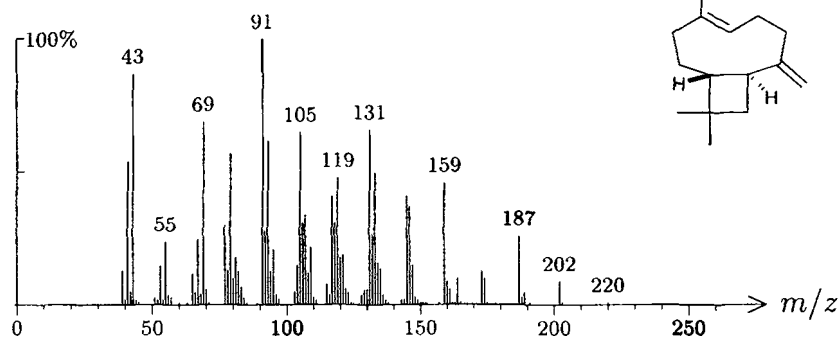
farnesyl acetate, (2Z,6Z)-

1793  $C_{18}H_{36}$  252 427 000112-88-9

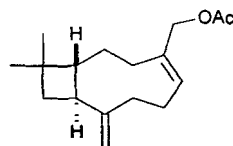
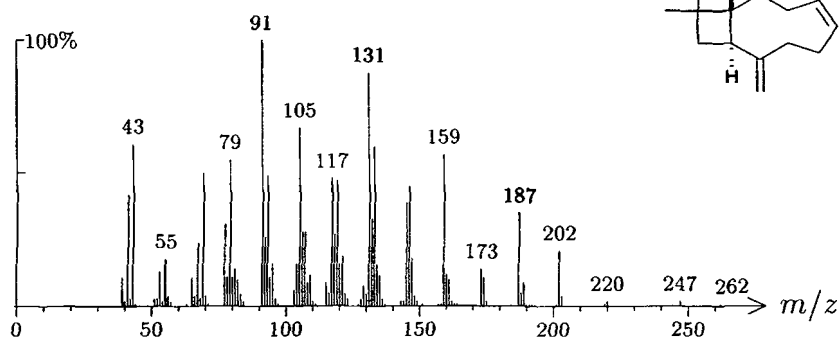
octadec-1-ene



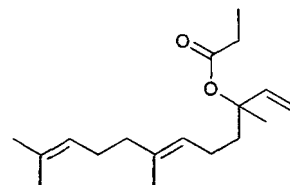
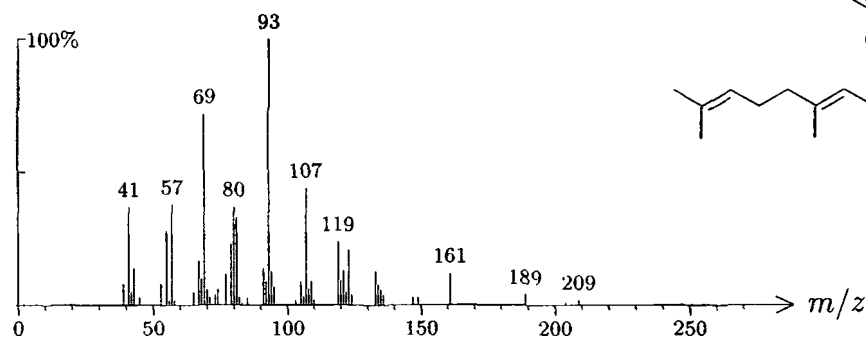
1794  $C_{17}H_{26}O_2$  262 47  
caryophyllene, 12-acetoxy-



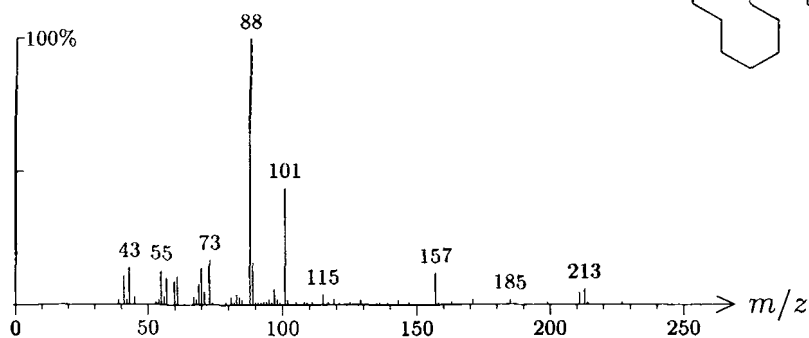
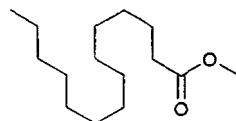
1794  $C_{17}H_{26}O_2$  262 824  
isocaryophyllene, 12-acetoxy-



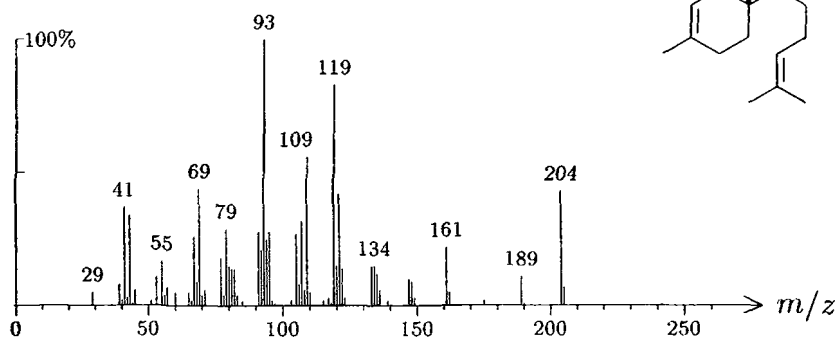
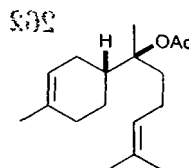
1796  $C_{18}H_{30}O_2$  278 125  
nerolidol propionate, (*E*)-



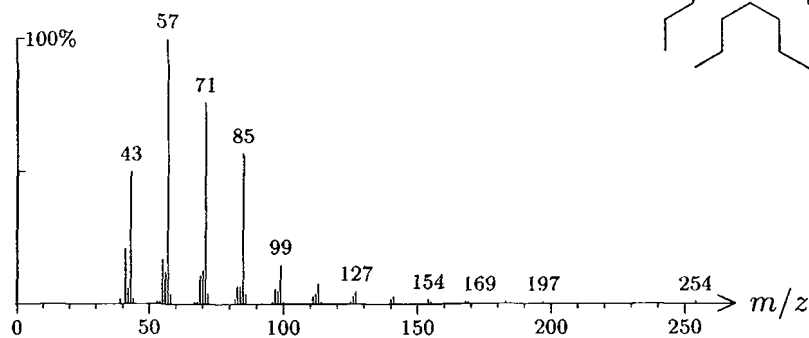
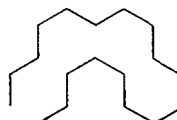
1796  $C_{16}H_{32}O_2$  256 1577 000124-06-1  
ethyl myristate



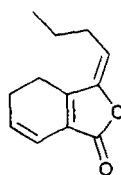
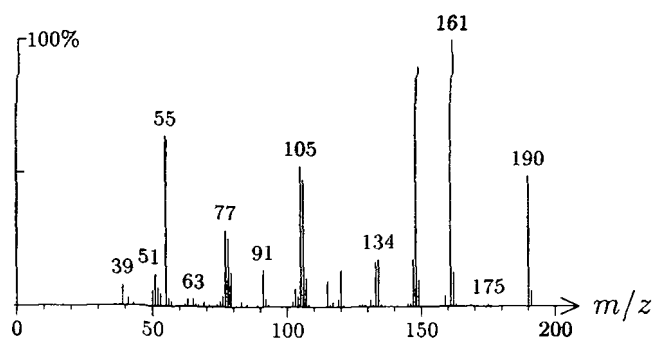
1798  $C_{17}H_{28}O_2$  264 1450 025428-44-8  
bisabolol acetate, *epi*- $\alpha$ -



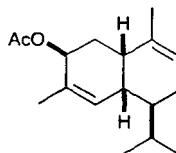
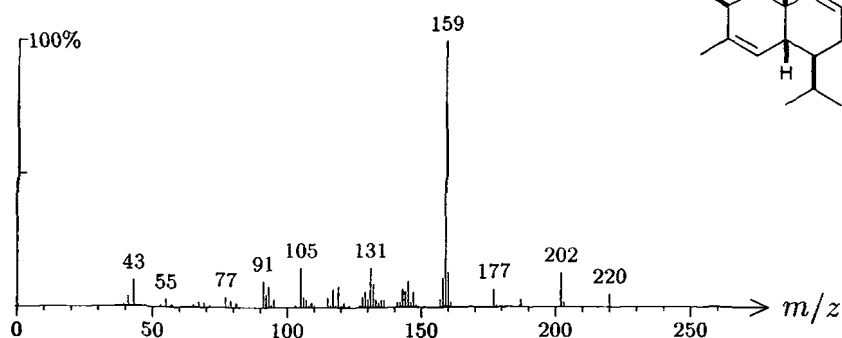
1800  $C_{18}H_{38}$  254 749 000593-45-3  
octadecane, *n*-



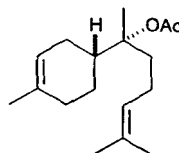
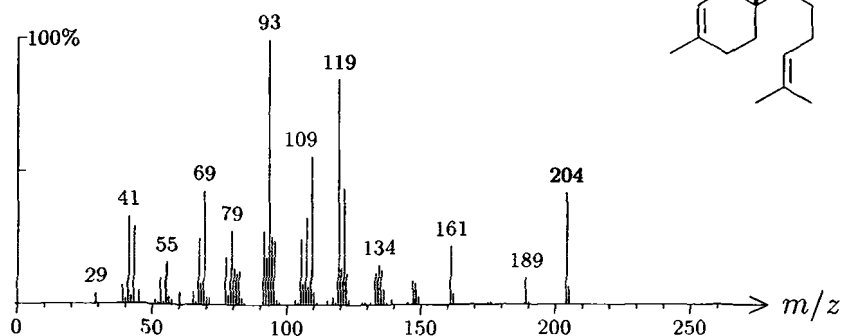
1800 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 190 1496 081944-08-3  
ligustilide, (*E*)-



1802 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 1434  
muurola-4,9-diene, 3β-acetoxy-

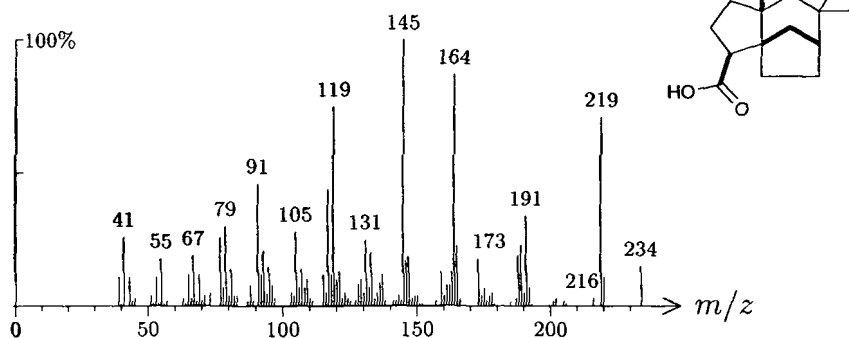
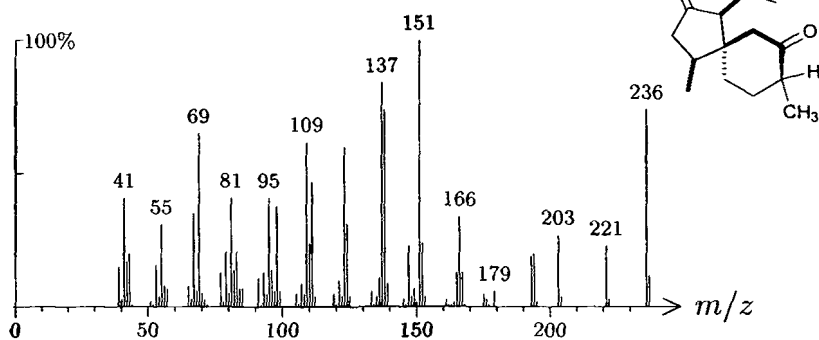
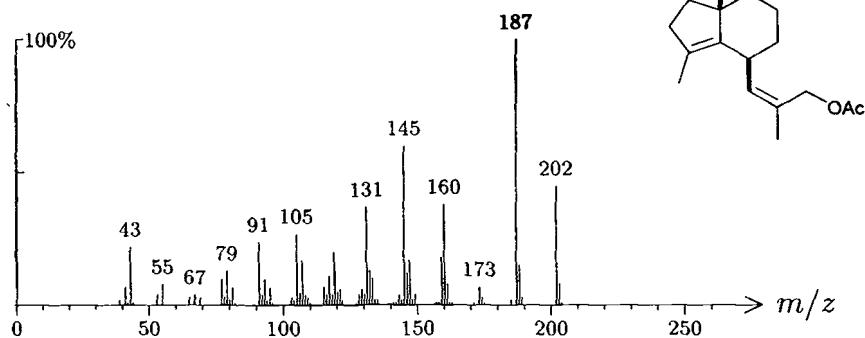


1803 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 1451  
bisabolol acetate, α-

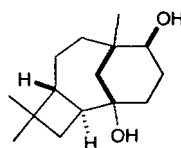
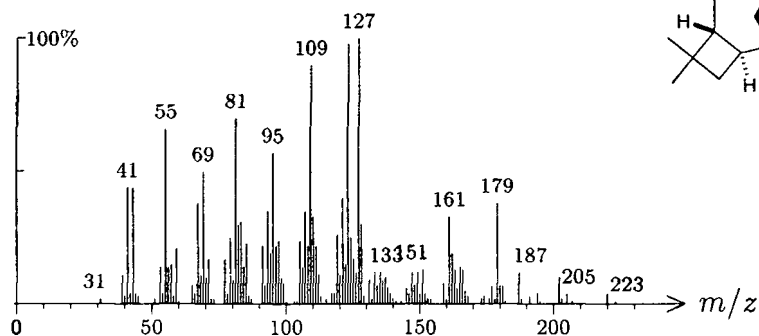


1809 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 793 016203-25-1

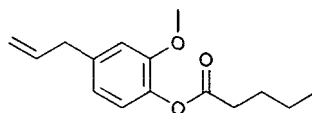
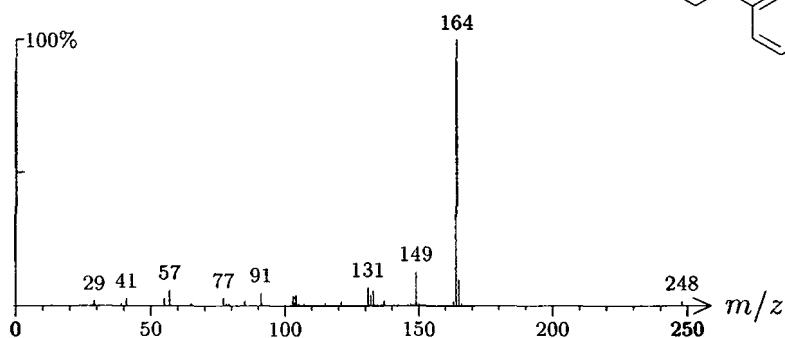
zizanoic acid

1811 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236 886acorone, *epi*-1812 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 1653valerenol acetate, (*Z*)-

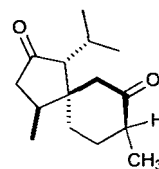
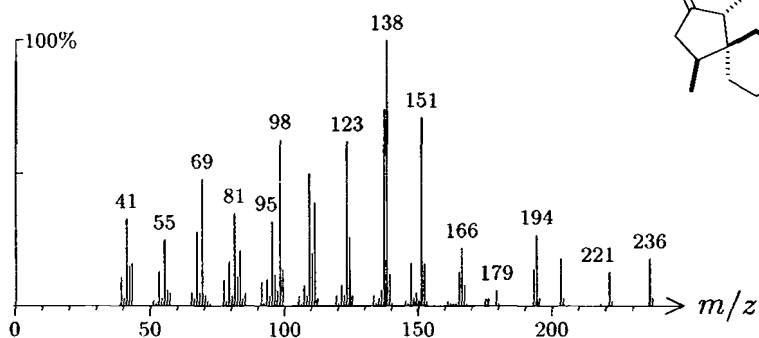
1813  $C_{15}H_{26}O_2$  238 412 005793-28-2  
caryolan-1,9 $\beta$ -diol



1817  $C_{15}H_{20}O_3$  248 1347  
eugenol pentanoate

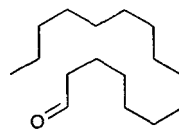
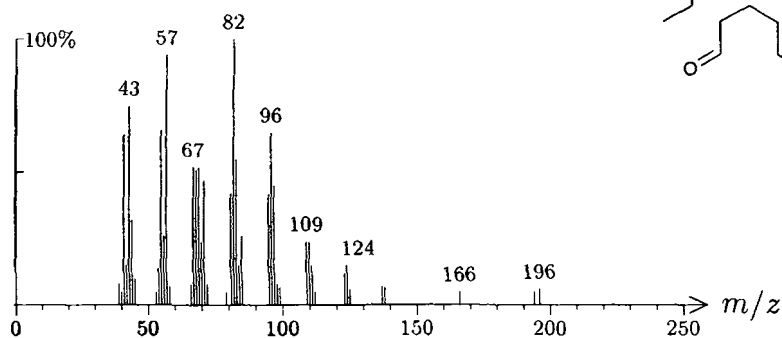


1817  $C_{15}H_{24}O_2$  236 885  
acorone

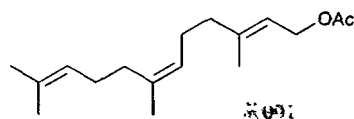
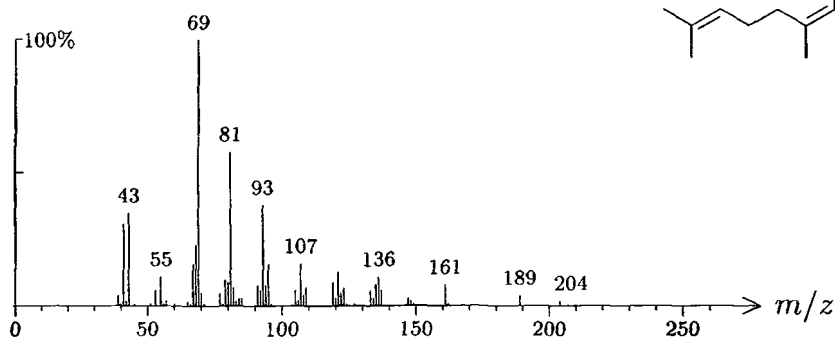




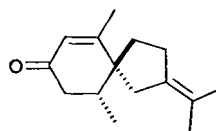
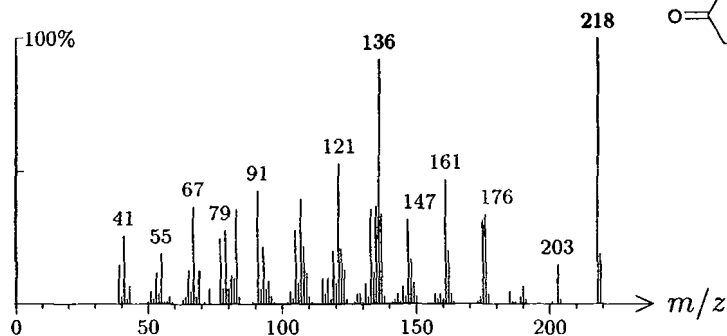
1817 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O 240 1070 000629-80-1  
hexadecanal



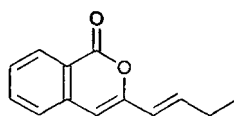
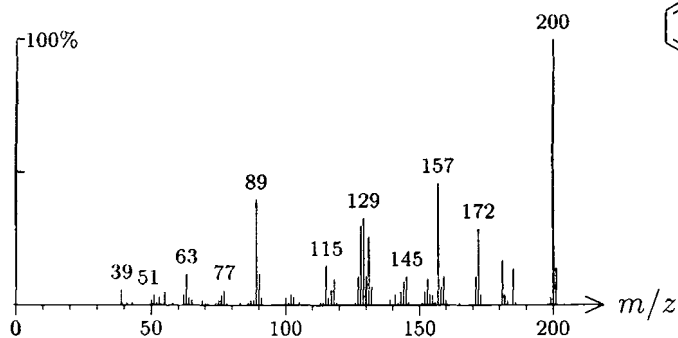
1817 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 1135  
farnesyl acetate, (2*E*,6*Z*)-



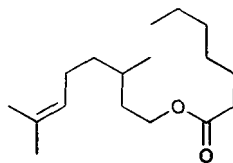
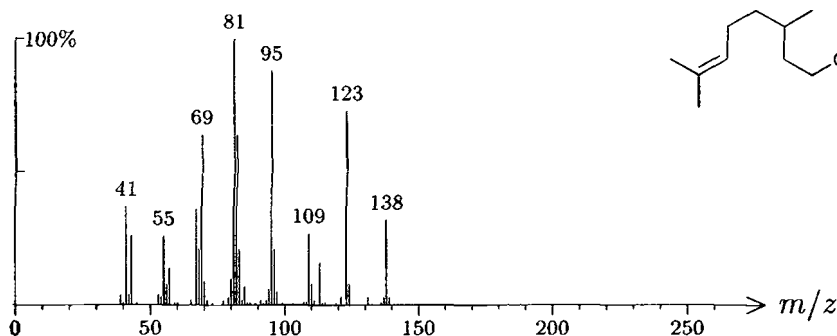
1819 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218 794 018444-79-6  
vetivone, β-



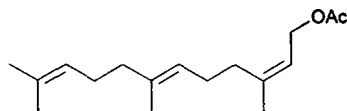
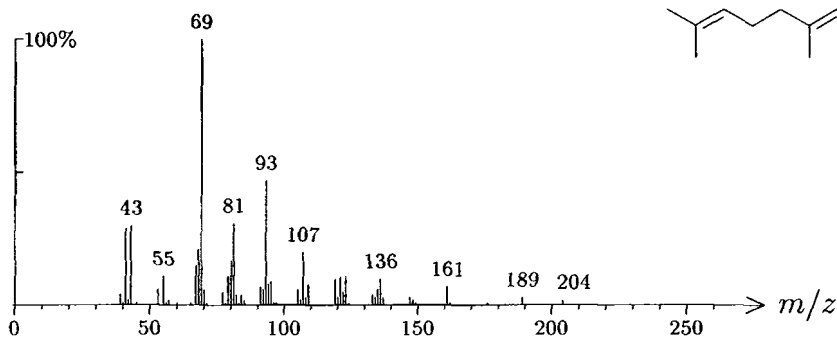
1820 C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 200 1117  
 artemidin, (*E*)-



1820 C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 268 231  
 citronellyl heptanoate

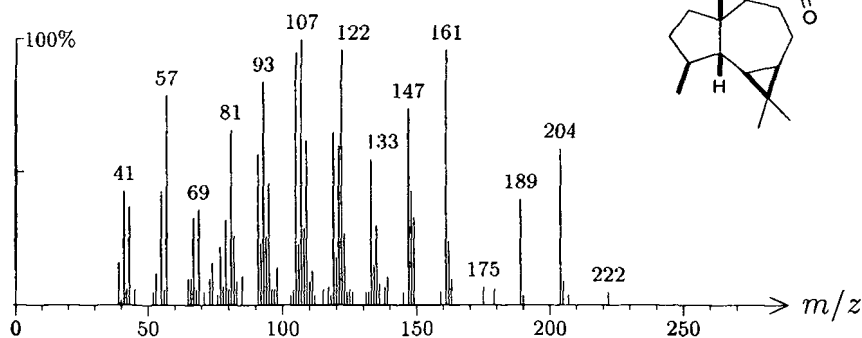


1820 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 1136  
 farnesyl acetate, (2*Z*,6*E*)-

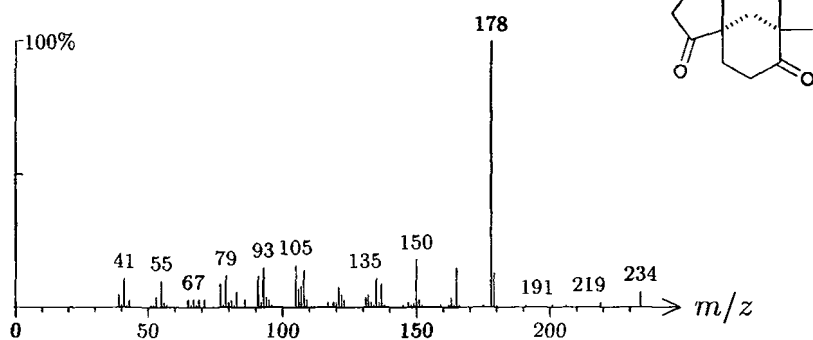
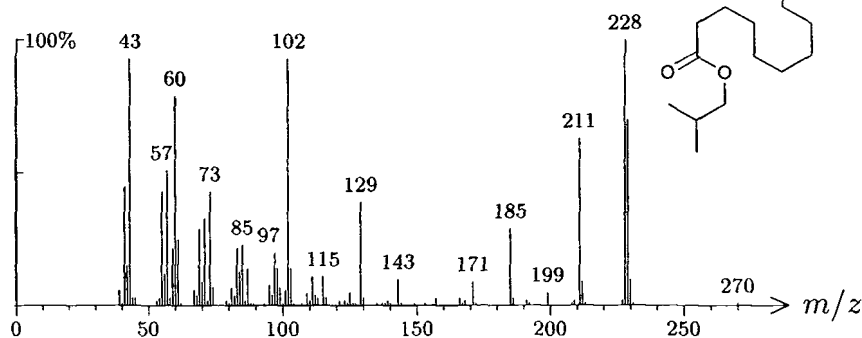


1823  $C_{18}H_{30}O_2$  278 126

ledol propionate

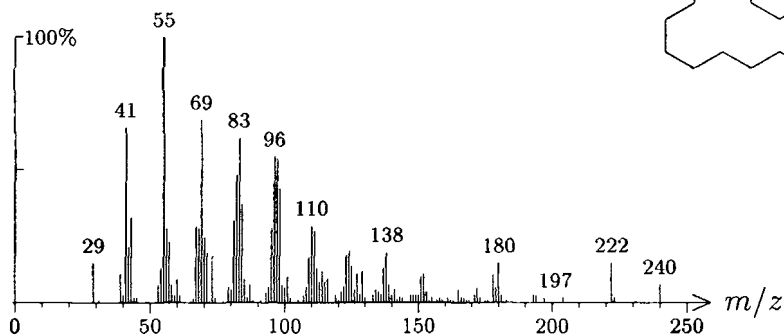
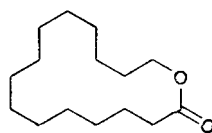
1827  $C_{15}H_{22}O_2$  234 1314

clovan-2,9-dione

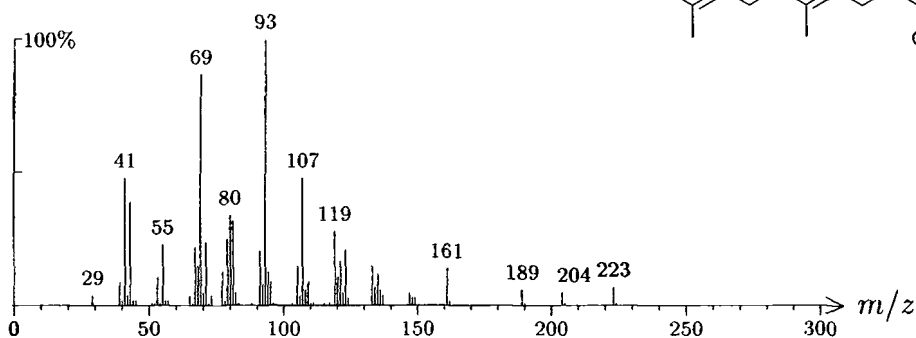
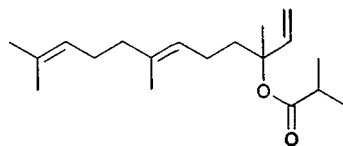
1828  $C_{17}H_{34}O_2$  270 565 000110-27-0propyl tetradecanoate, *iso*-

1831 C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 240 1447 000106-02-5

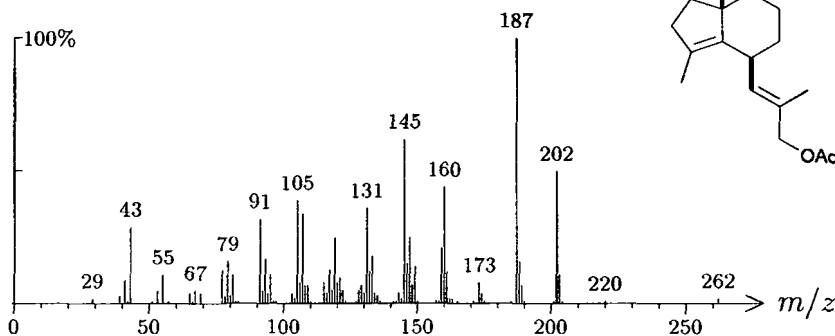
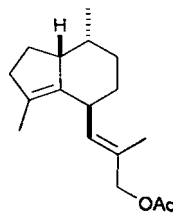
muskalactone

1831 C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 292 1325

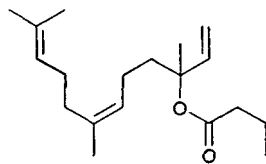
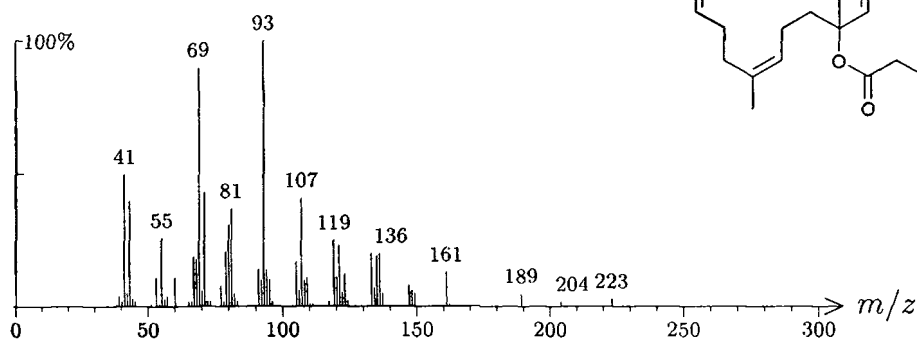
nerolidol isobutanoate, (E)-

1834 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 262 1652

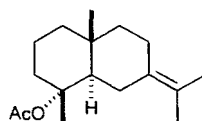
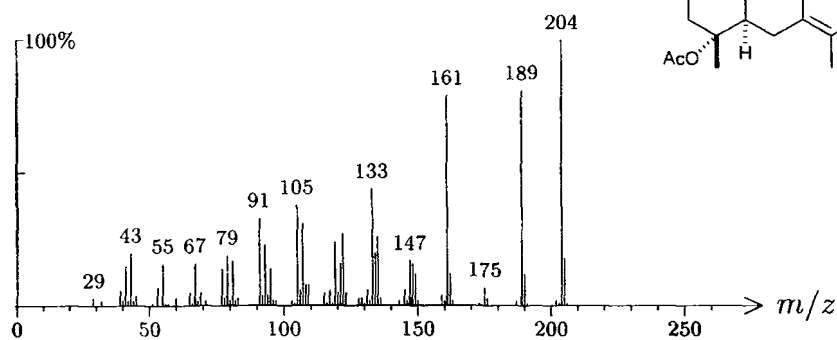
valerenol acetate, (E)-



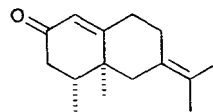
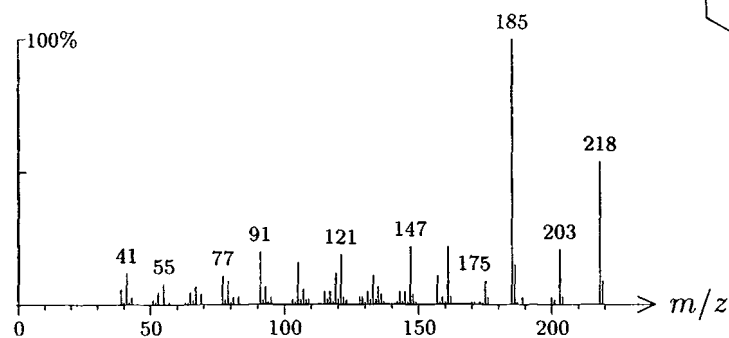
1835  $C_{19}H_{32}O_2$  292 166  
nerolidol butanoate, (Z)-



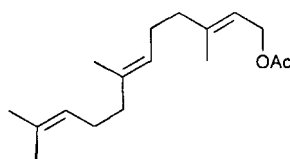
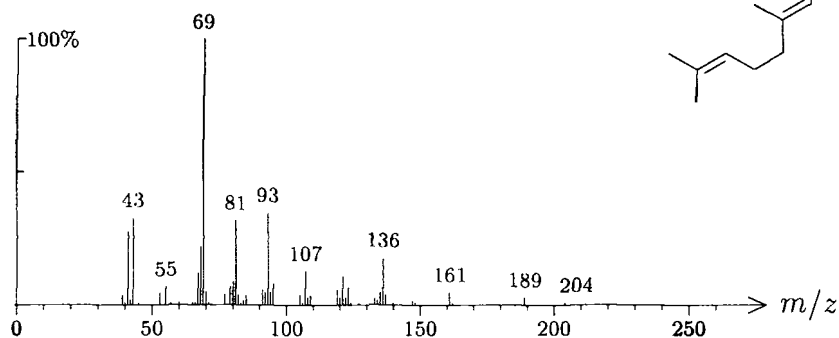
1838  $C_{17}H_{28}O_2$  264 1464 067987-89-7  
selin-7(11)-en-4 $\alpha$ -ol acetate



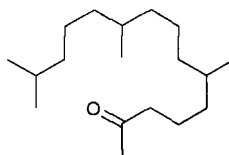
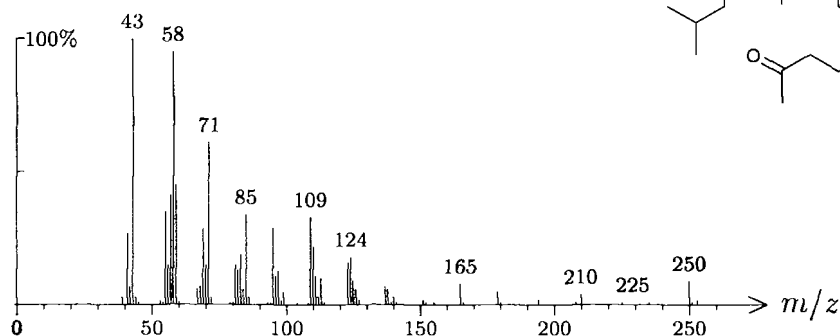
1842  $C_{15}H_{22}O$  218 393 015764-04-2  
vetivone,  $\alpha$ -



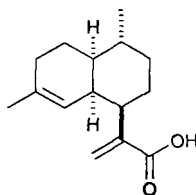
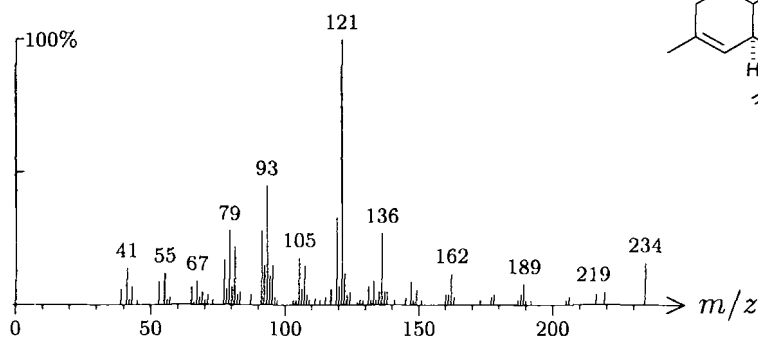
1845 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 264 1137 000106-28-5  
farnesyl acetate, (2*E*,6*E*)-

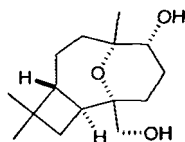
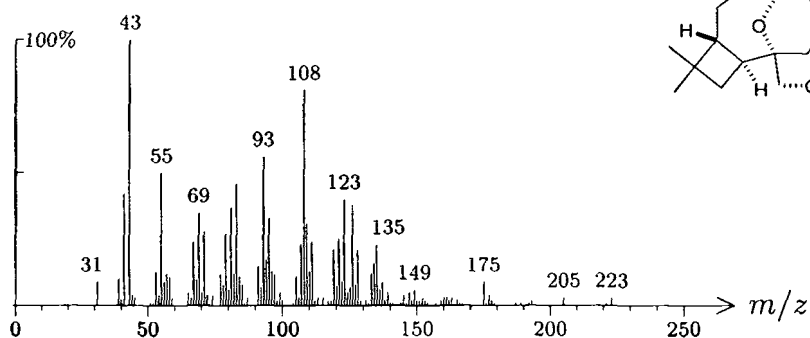


1846 C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O 268 492 000505-69-2  
hexahydrofarnesyl acetone

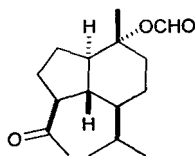
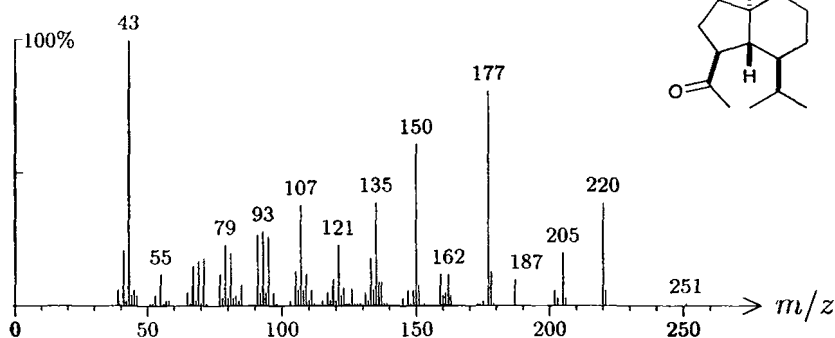


1849 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 234 1354 080286-58-4  
arteannuic acid

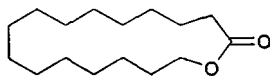
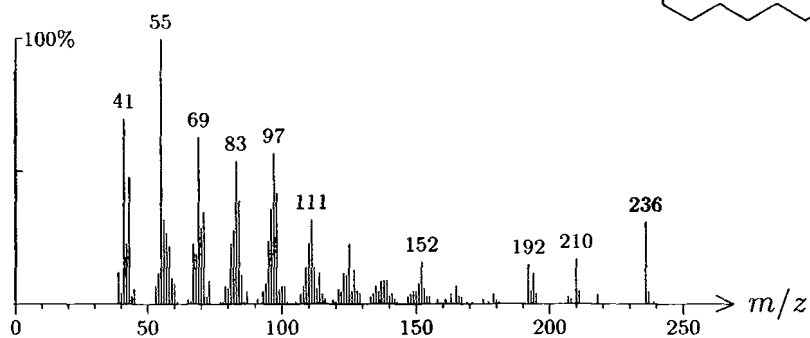


1849  $C_{15}H_{26}O_3$  254 338caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ ,13-dihydroxy-1850  $C_{16}H_{26}O_3$  266 150

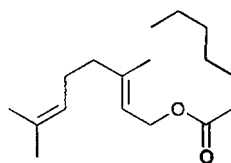
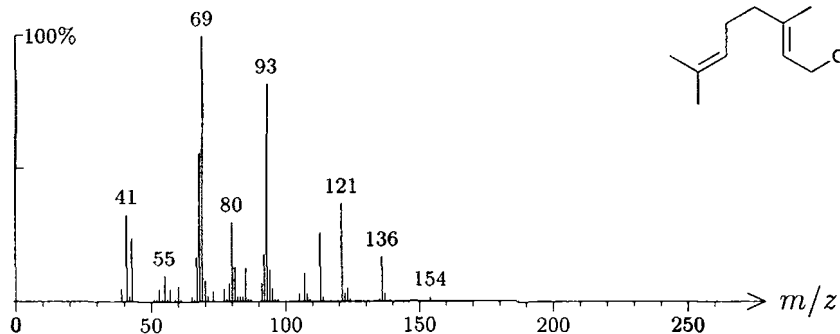
oplopanol formate

1851  $C_{16}H_{30}O_2$  254 517 000109-29-5

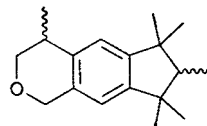
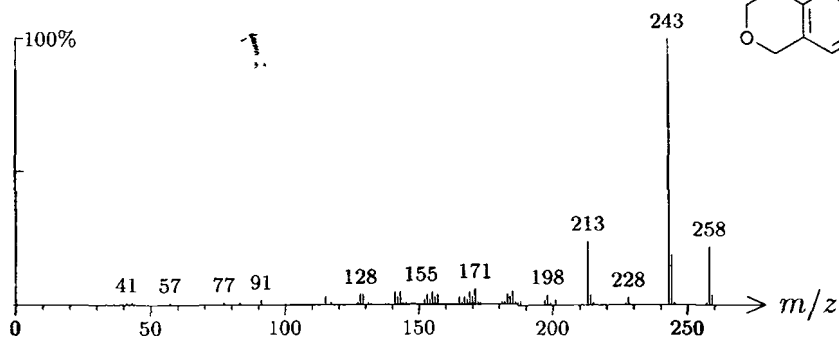
hexadecanolide, 16-



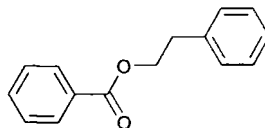
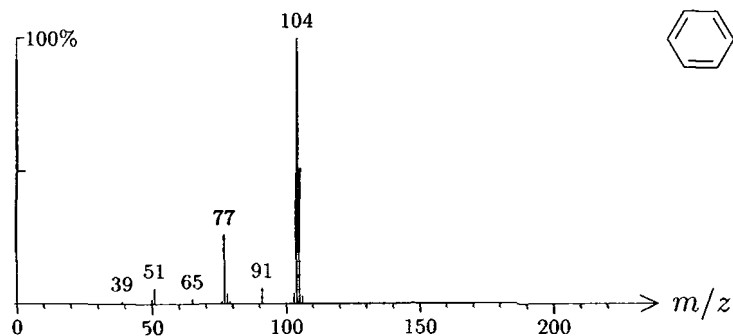
1854 C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 266 232  
geranyl heptanoate



1854 C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O 258 566 001222-05-5  
galaxolide

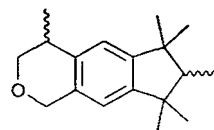
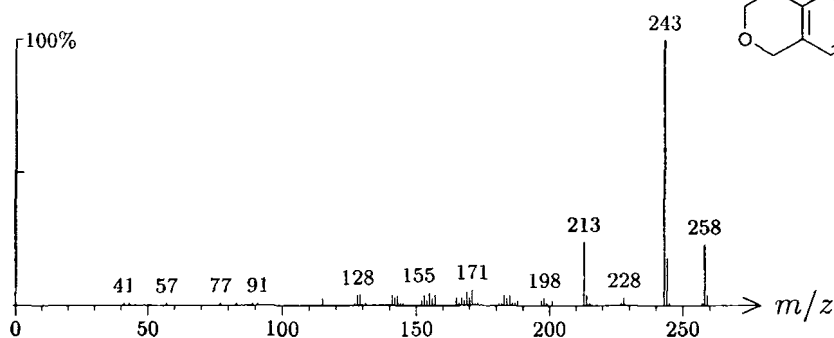


1856 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 226 1119 000094-47-3  
phenylethyl benzoate, 2-

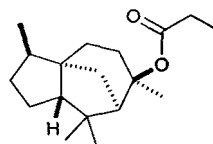
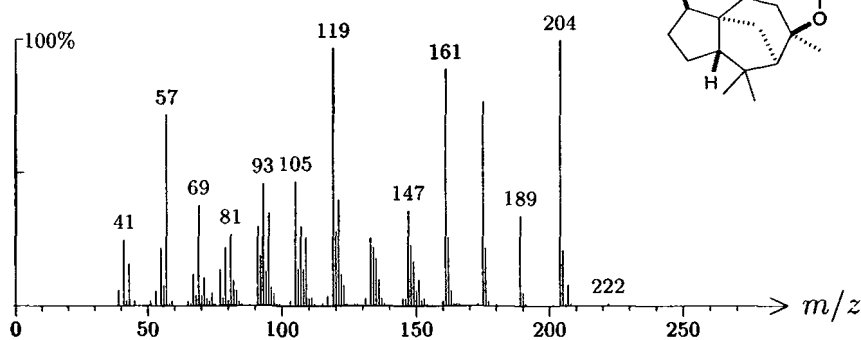




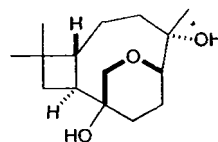
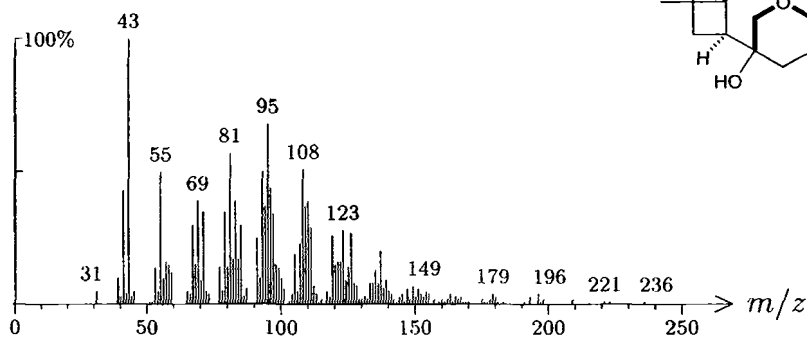
1856 C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O 258 567 001222-05-5  
galaxolide (isomer)



1857 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 278 127  
cedrol propionate

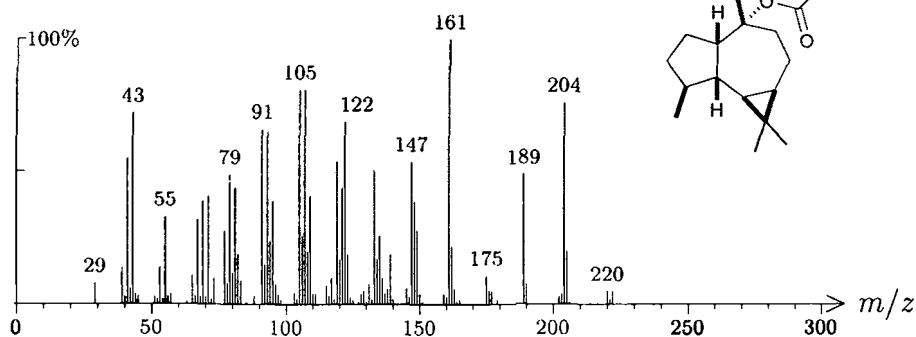


1859 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> 254 709  
caryophyllane, 5 $\beta$ ,13-epoxy-4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -dihydroxy-

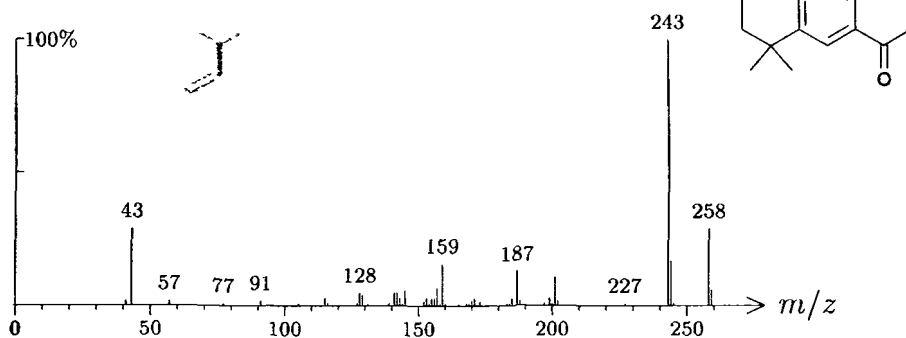


1862 C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 292 1326

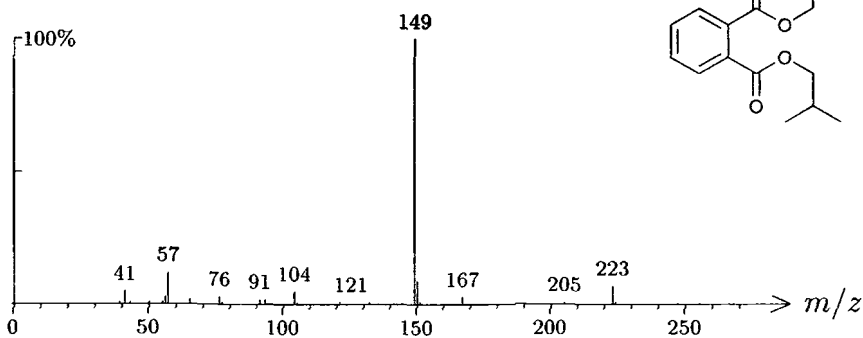
ledol isobutanoate

1868 C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O 258 1028 000088-29-9

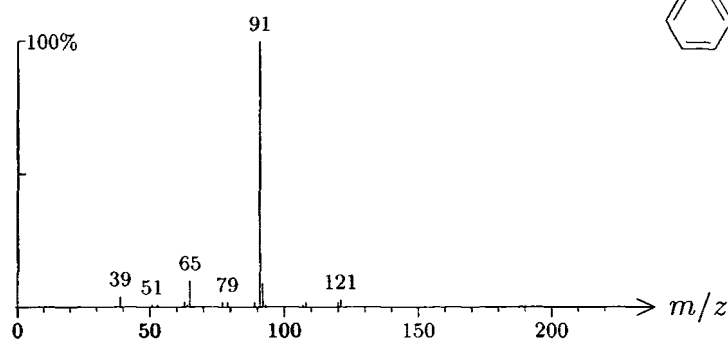
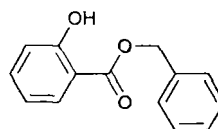
versalide

1869 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 278 1055 000084-69-5

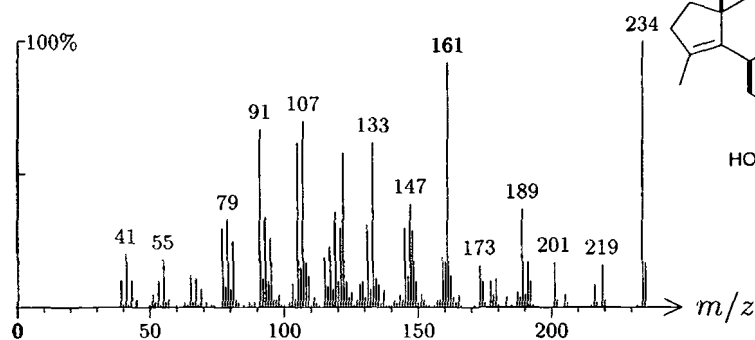
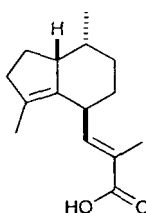
plasticizer: di-isobutyl phthalate



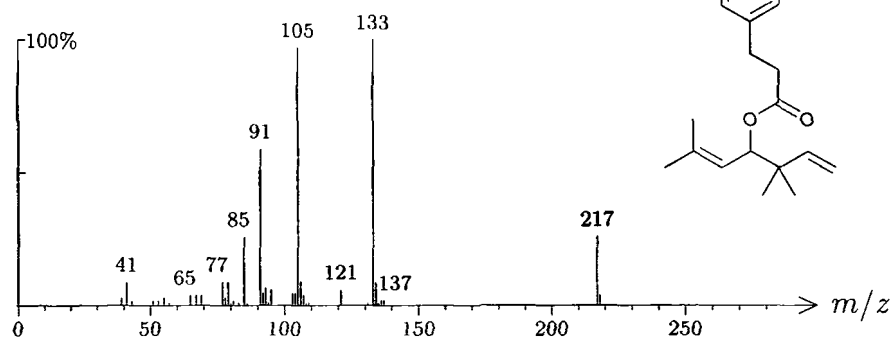
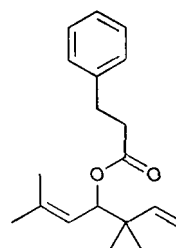
1870  $C_{14}H_{12}O_3$  228 1120 000118-58-1  
benzyl salicylate



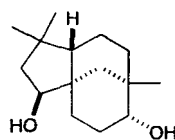
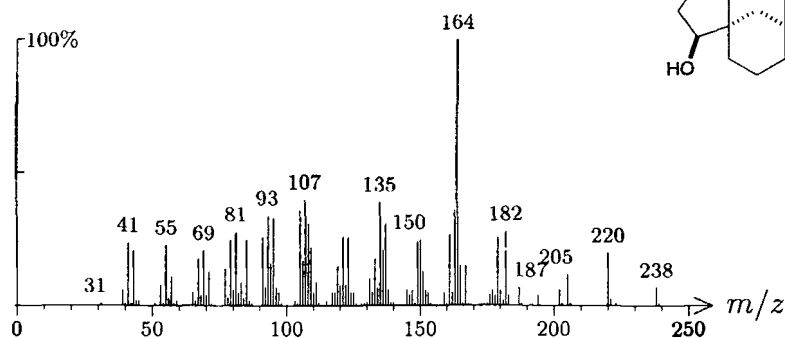
1872  $C_{15}H_{22}O_2$  234 1650 003569-10-6  
valerenic acid



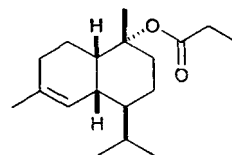
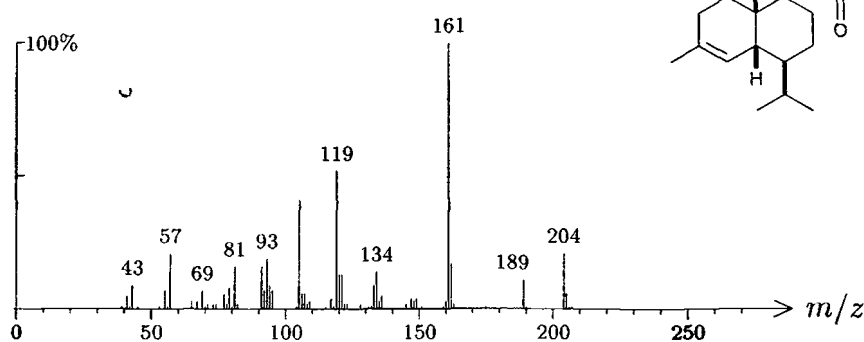
1875  $C_{19}H_{26}O_2$  286 955  
artemisia alcohol 3-phenylpropionate



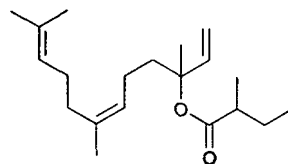
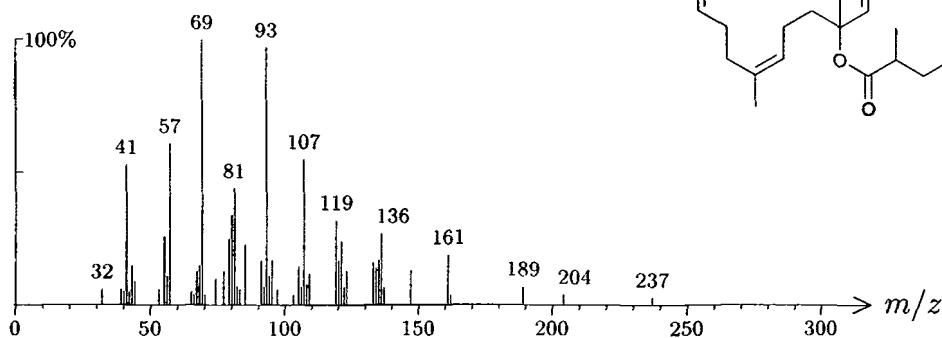
1876 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238 413 002649-64-1  
 clovan-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol



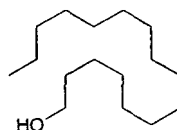
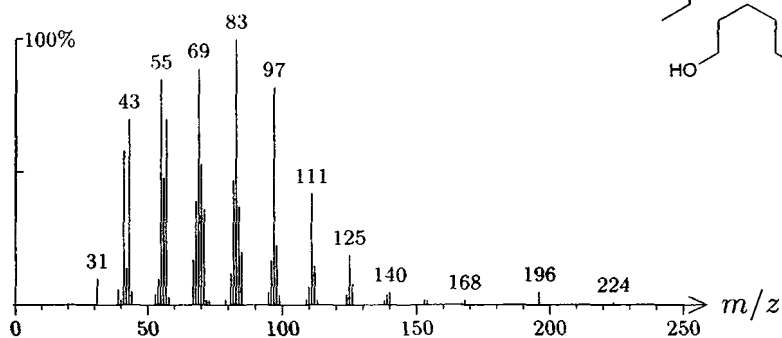
1877 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 278 128  
 cadinol propionate,  $\delta$ -



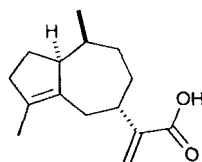
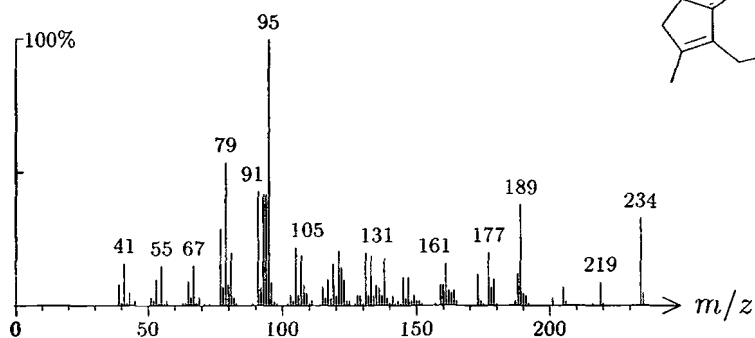
1877 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 306 203  
 nerolidol 2-methylbutanoate, (Z)-



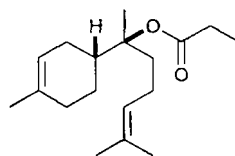
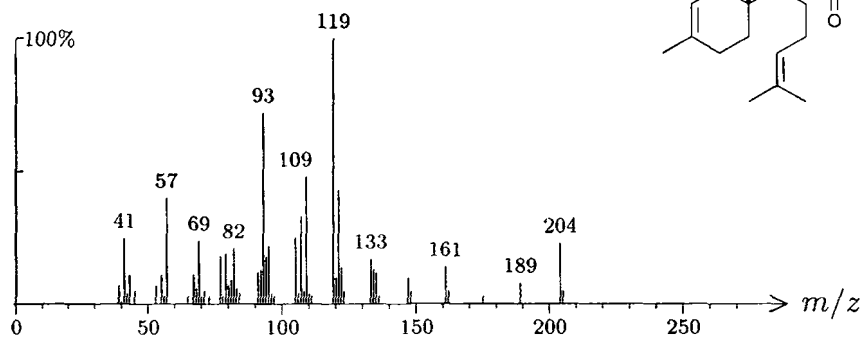
1877  $C_{16}H_{34}O$  242 482 036653-82-4  
hexadecanol, *n*-



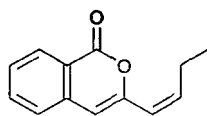
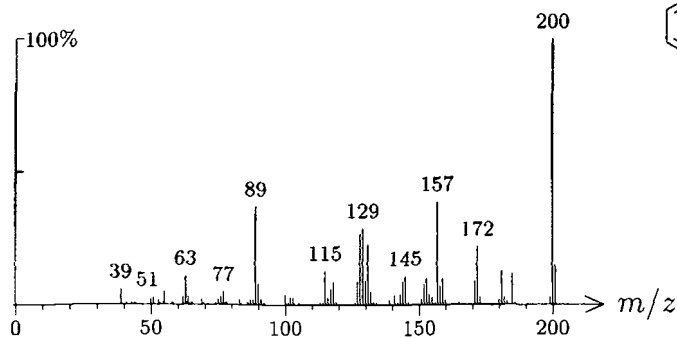
1879  $C_{15}H_{22}O_2$  234 445  
aciphylic acid



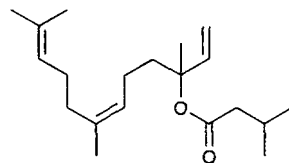
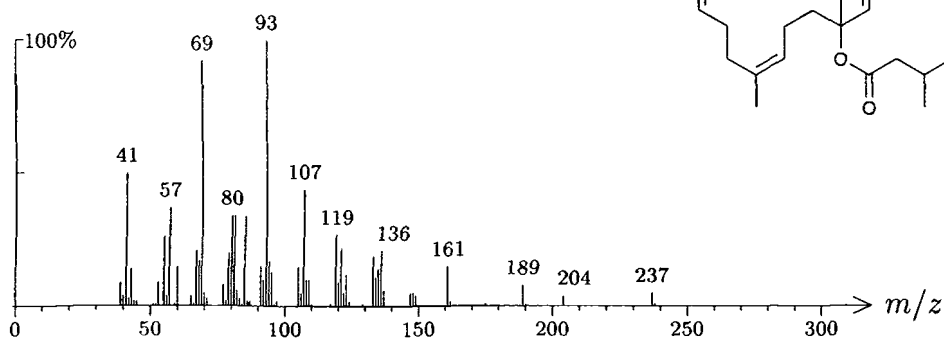
1879  $C_{18}H_{30}O_2$  278 1466  
bisabolol propionate, *epi*- $\alpha$ -



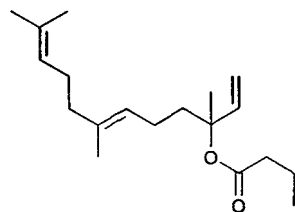
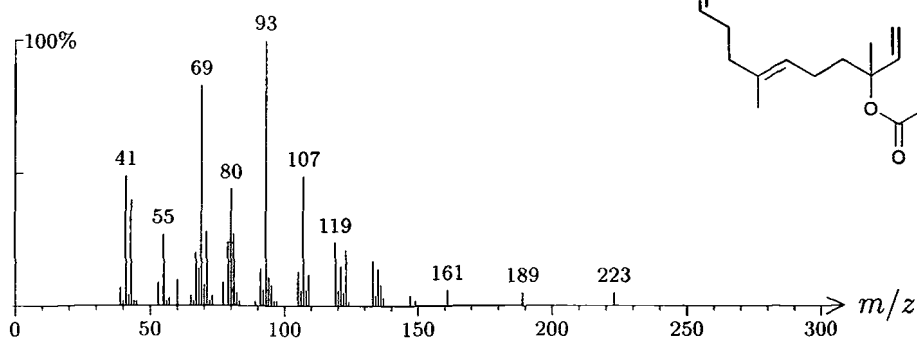
1880 C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 200 1118 029428-84-0  
 artemidin, (Z)-



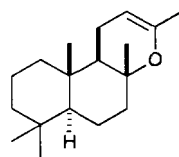
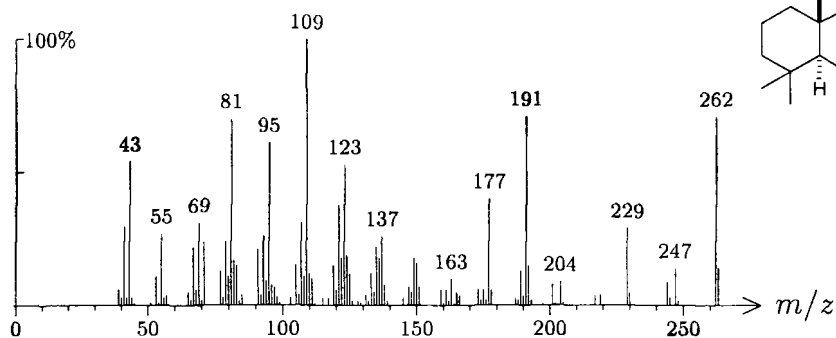
1880 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 306 202  
 nerolidol 3-methylbutanoate, (Z)-



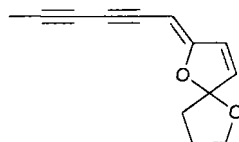
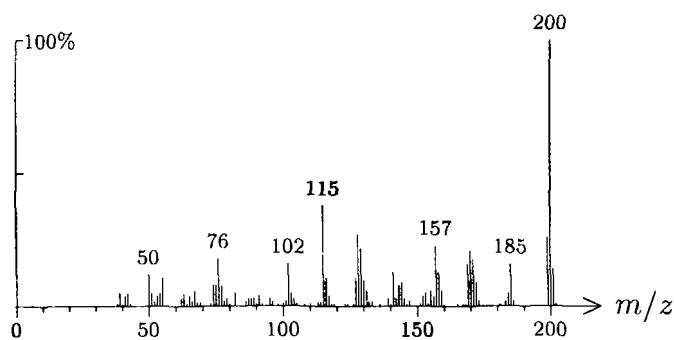
1880 C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 292 167  
 nerolidol butanoate, (E)-



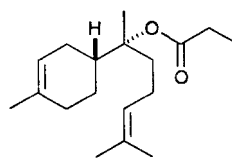
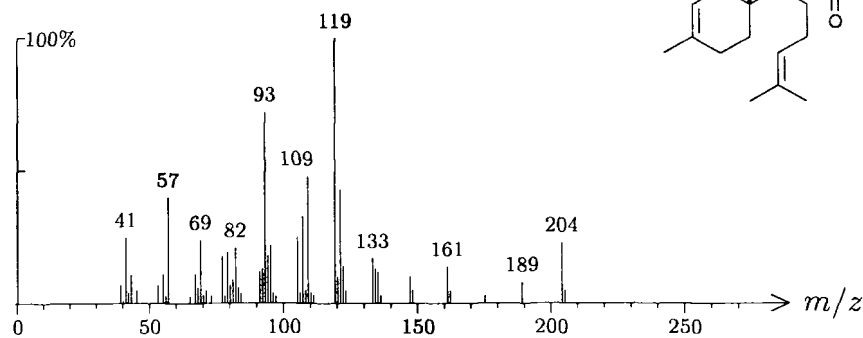
1883  $C_{18}H_{30}O$  262 1148 005153-92-4  
 sclareoloxide



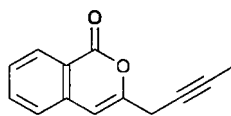
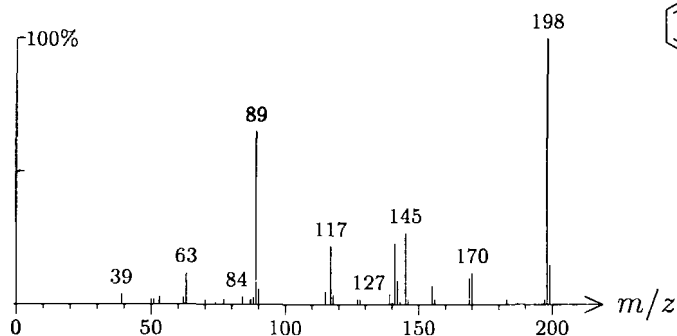
1883  $C_{13}H_{12}O_2$  200 897  
 tonghaosu, *cis*-



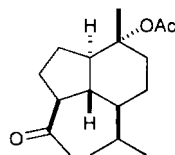
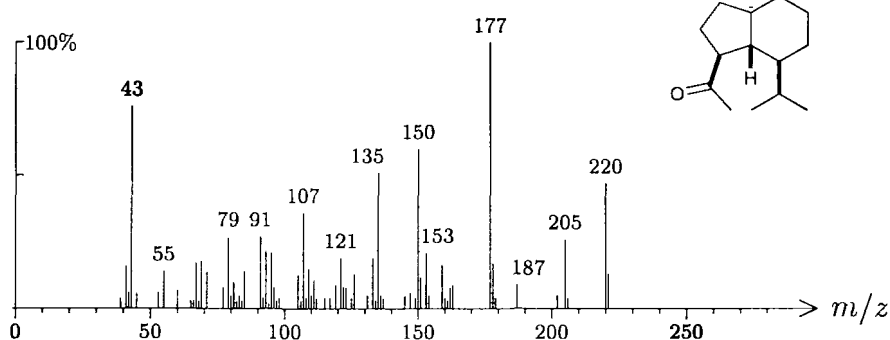
1884  $C_{18}H_{30}O_2$  278 1465  
 bisabolol propionate,  $\alpha$ -



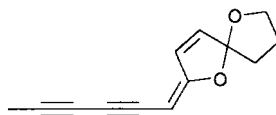
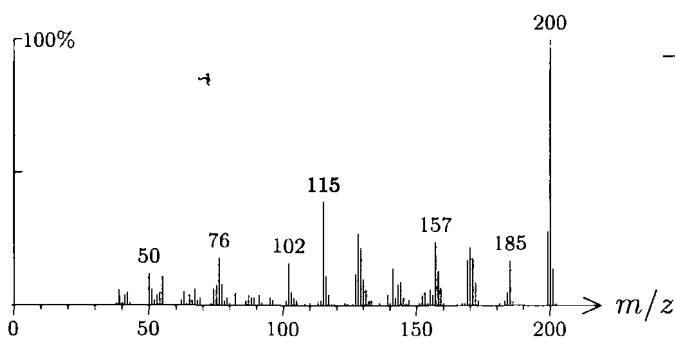
1885 C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 198 1129 003570-28-3  
isocoumarin, 3-but-2-ynyl-



1887 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> 280 108 132032-86-1  
oplopanol acetate



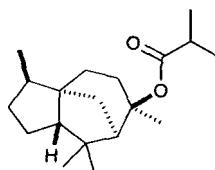
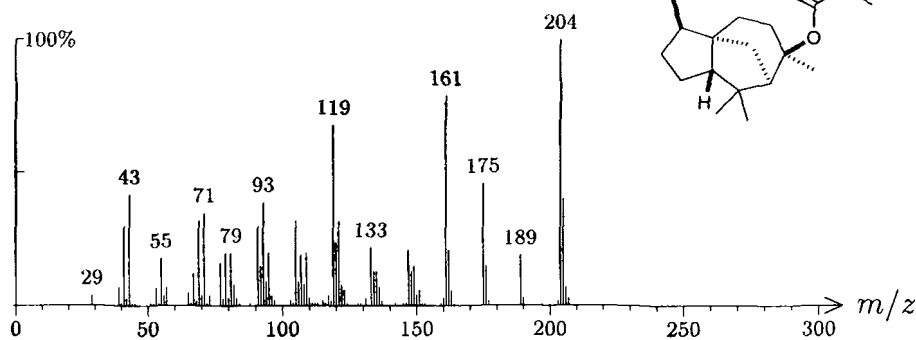
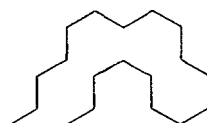
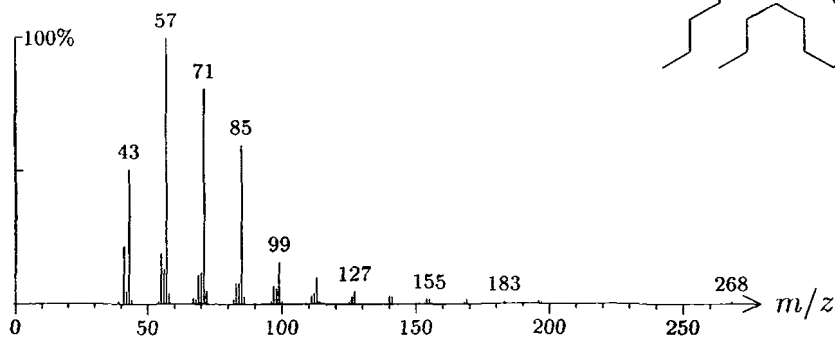
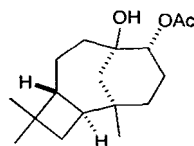
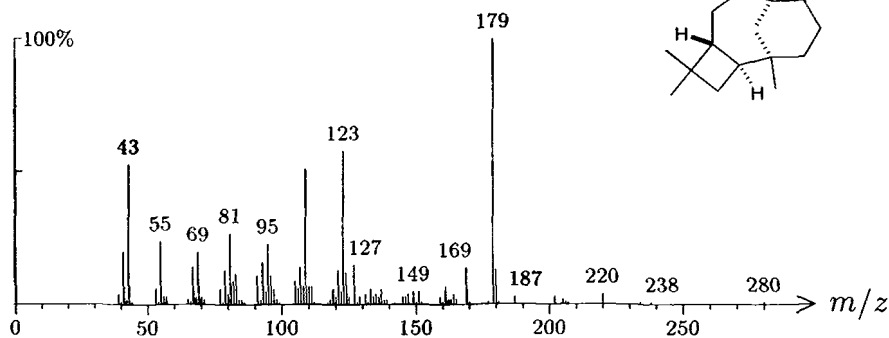
1896 C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 200 898  
tonghaosu, *trans*-

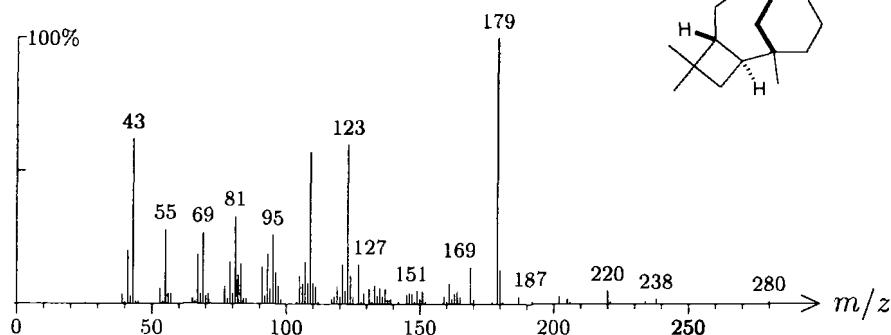
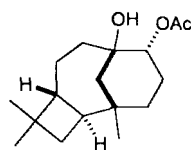




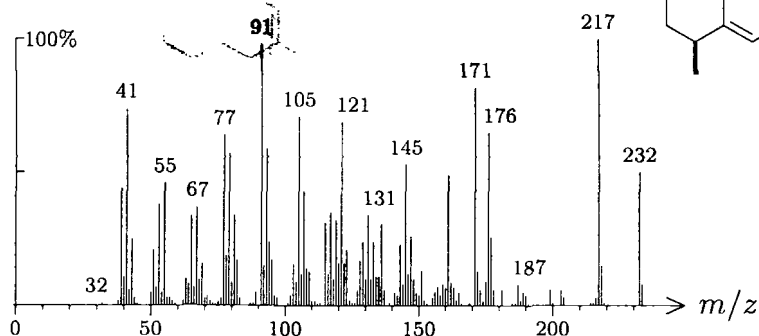
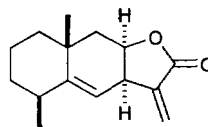
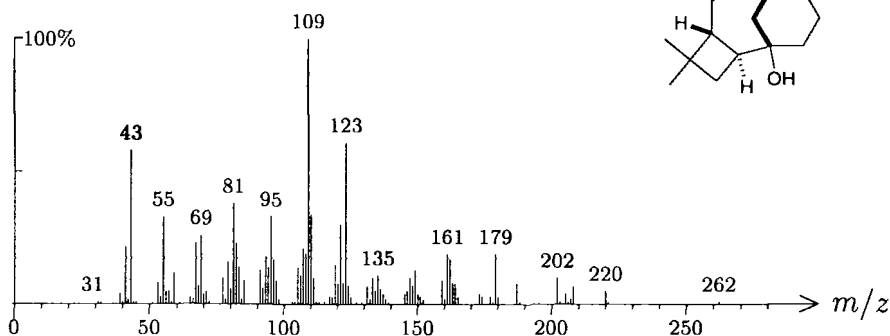
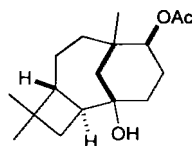
1897 C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 292 1327

cedrol isobutanoate

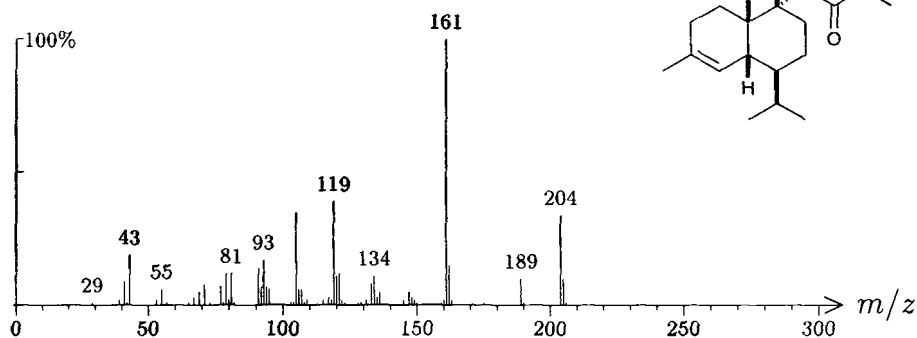
1900 C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> 268 746 000629-92-5nonadecane, *n*-1901 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> 280 222isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol monoacetate, 1,8-di-*epi*-

1904 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> 280 710 099805-53-5isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol monoacetate1905 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 232 1362 000546-43-0

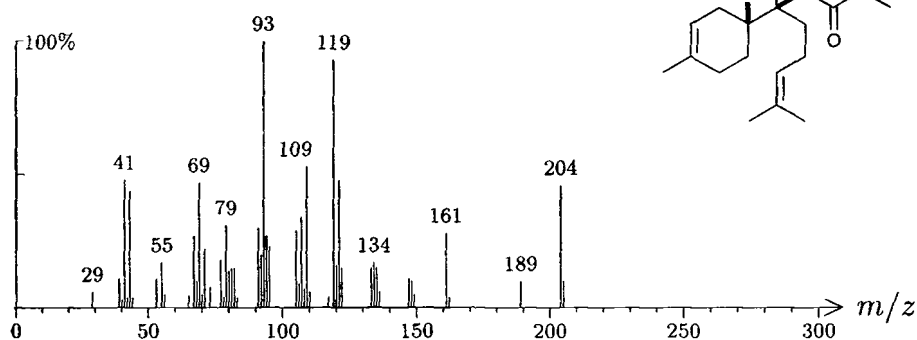
alantolactone

1908 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> 280 694 079236-29-6caryolan-1,9 $\beta$ -diol monoacetate

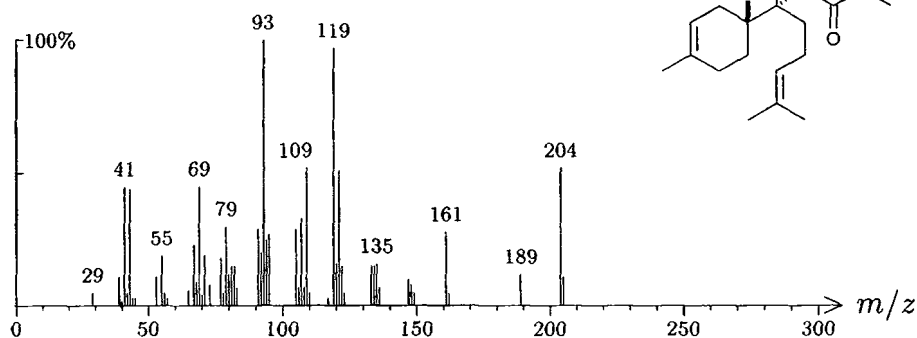
1911  $C_{19}H_{32}O_2$  292 1328  
cadinol isobutanoate,  $\delta$ -



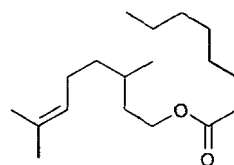
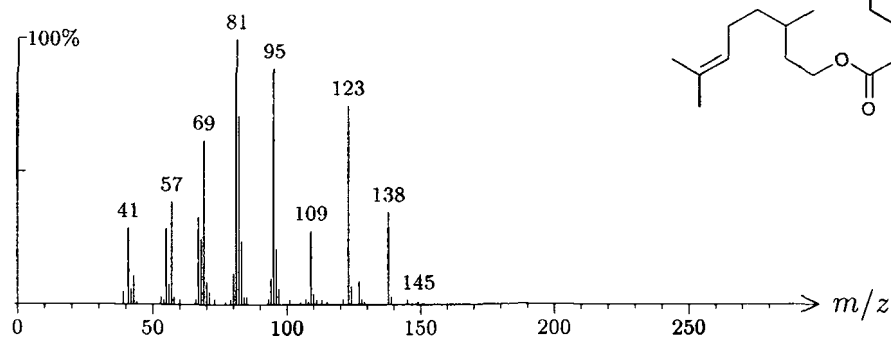
1912  $C_{19}H_{32}O_2$  292 1330  
bisabolol isobutanoate, *epi*- $\alpha$ -



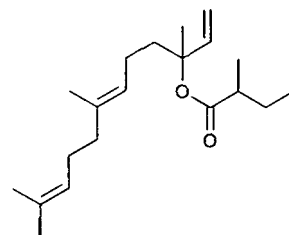
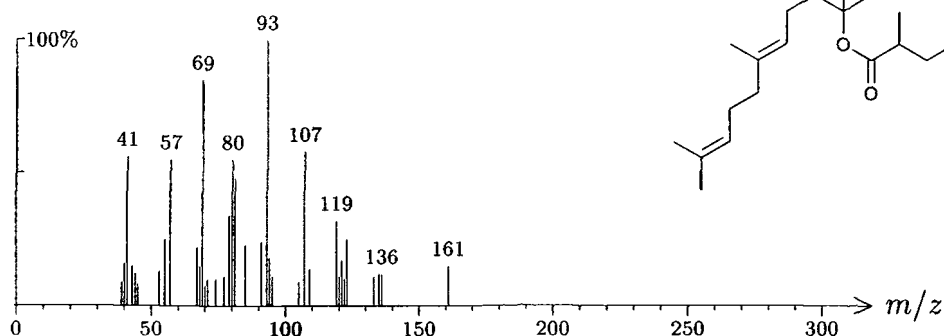
1917  $C_{19}H_{32}O_2$  292 1329  
bisabolol isobutanoate,  $\alpha$ -



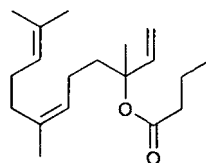
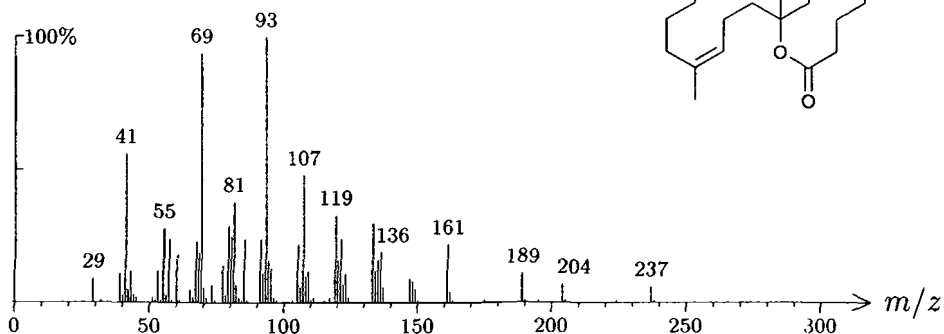
1918  $C_{18}H_{34}O_2$  282 233  
citronellyl octanoate



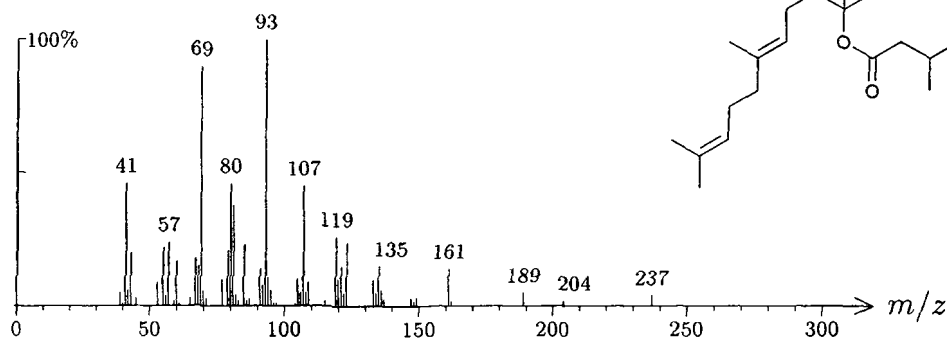
1921  $C_{20}H_{34}O_2$  306 205  
nerolidol 2-methylbutanoate, (*E*)-



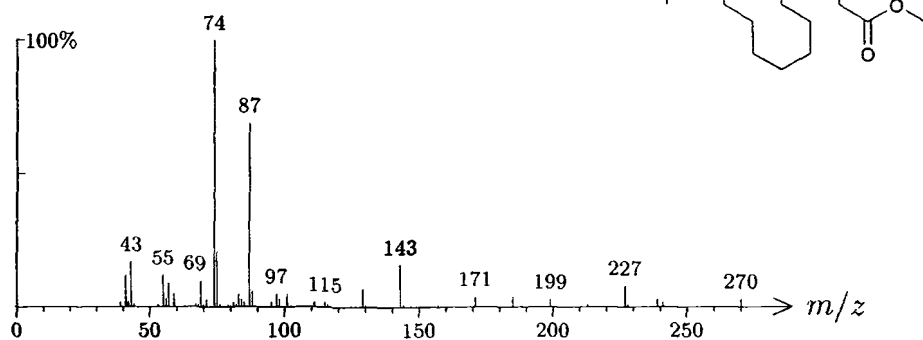
1924  $C_{20}H_{34}O_2$  306 1348  
nerolidol pentanoate, (*Z*)-



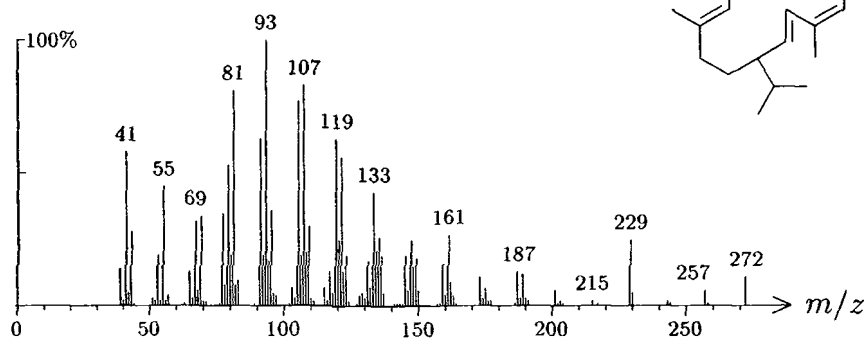
1926  $C_{20}H_{34}O_2$  306 204  
nerolidol 3-methylbutanoate, (*E*)-



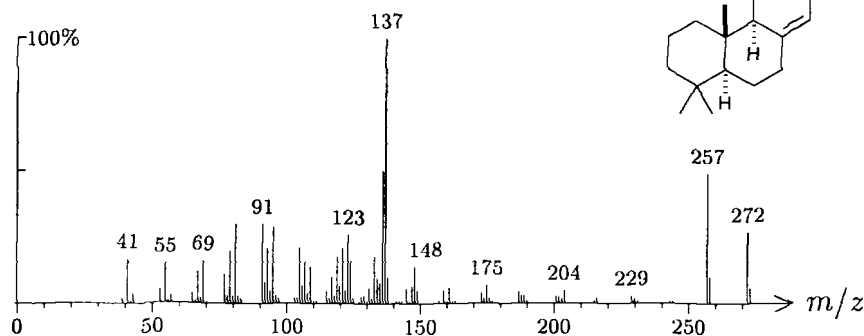
1928  $C_{17}H_{34}O_2$  270 1499 000112-39-0  
methyl palmitate



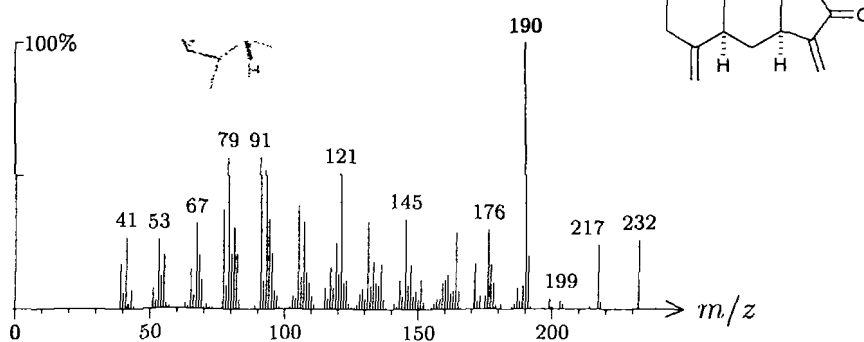
1937  $C_{20}H_{32}$  272 23 001898-13-1  
cembrene



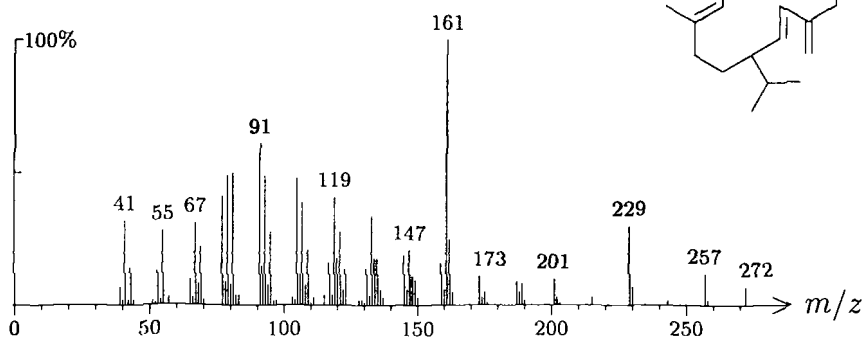
1945 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272 1192 001686-61-9  
 pimara-8(14),15-diene



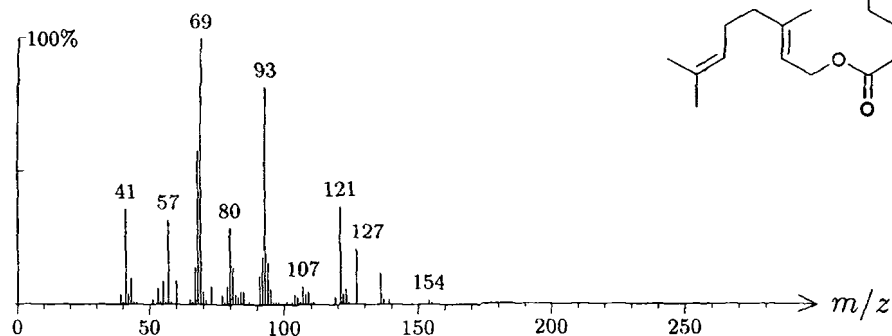
1946 C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 232 1109 000470-17-7  
 alantolactone, *iso*-



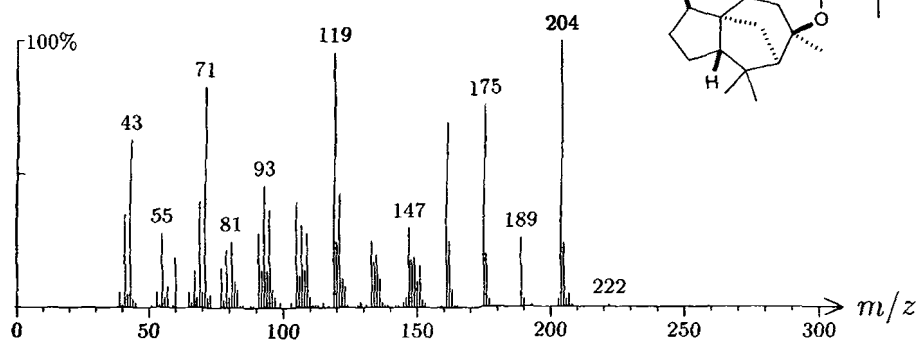
1950 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272 1175  
 cembrene, *iso*-



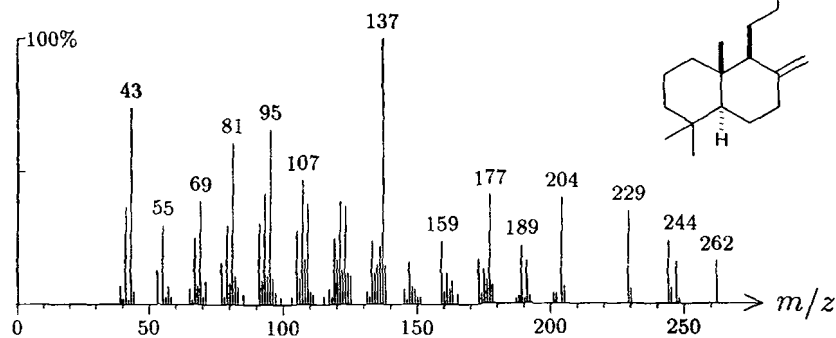
1952  $C_{18}H_{32}O_2$  280 234  
geranyl octanoate



1953  $C_{19}H_{32}O_2$  292 170  
cedrol butanoate

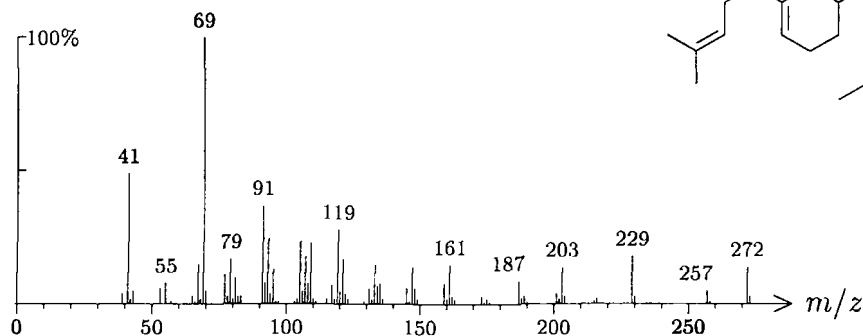


1953  $C_{18}H_{30}O$  262 674  
labd-8(17)-en-13-one, 14,15-bis-nor-

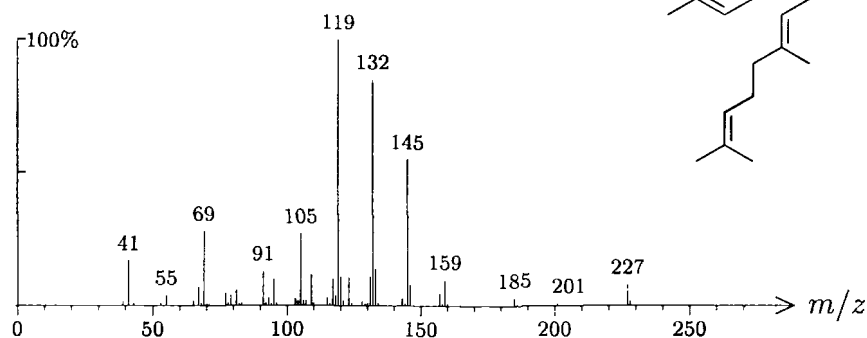


747

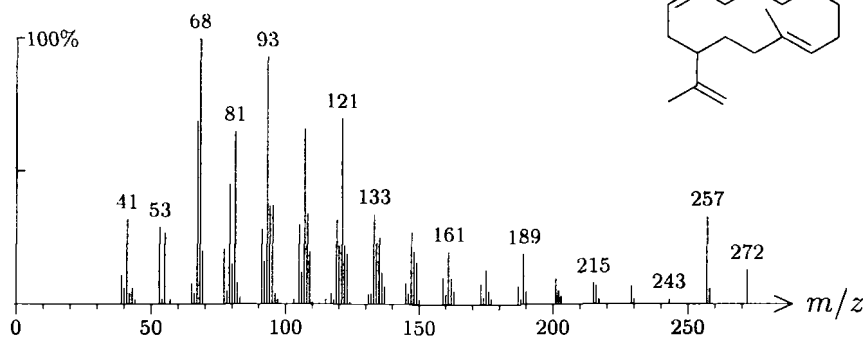
1953	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	272	1039
camphorene, <i>meta</i> -			



1958	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>	270	1110
	undeca-2,6-diene,		2,6-dimethyl-10-(p-tolyl)-,
	(6 <i>E</i> )-		

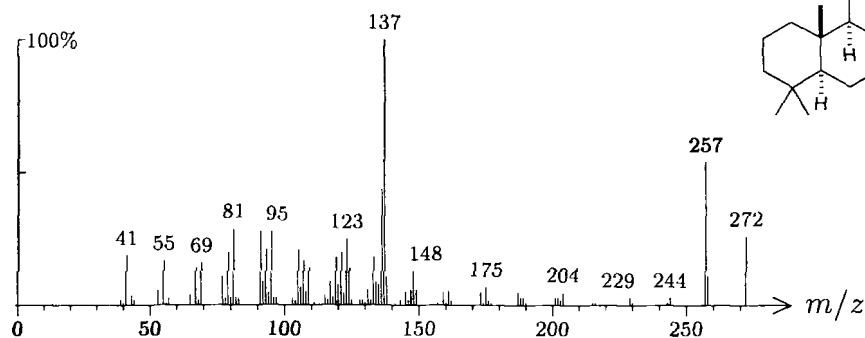


1962 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272 1174 071213-92-8  
cembrene A, (3Z)-

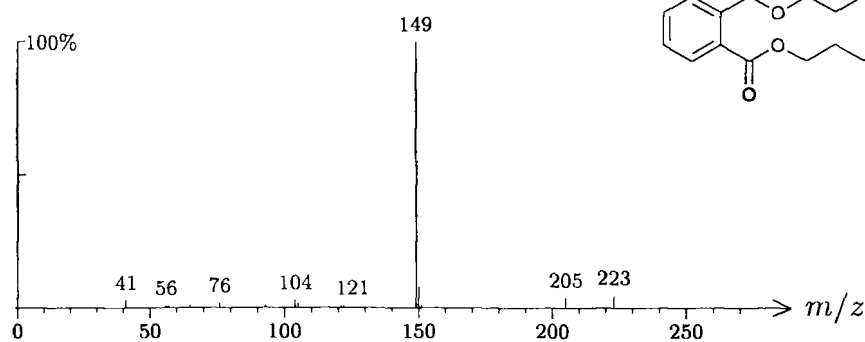




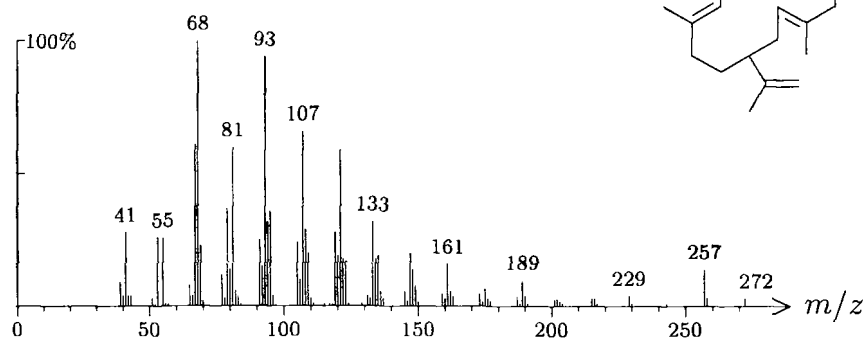
1963 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272 804 001686-56-2  
 sandaracopimara-8(14),15-diene



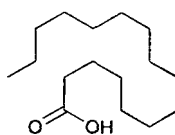
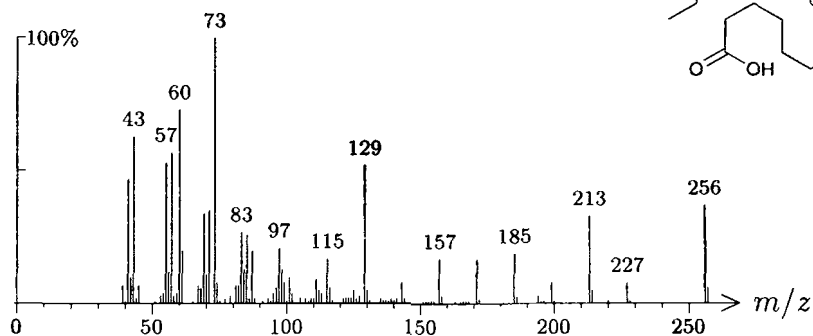
1965 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 278 575 000084-74-2  
 plasticizer: di-n-butyl phthalate



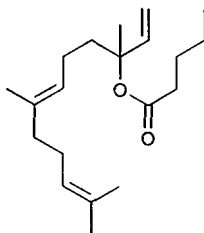
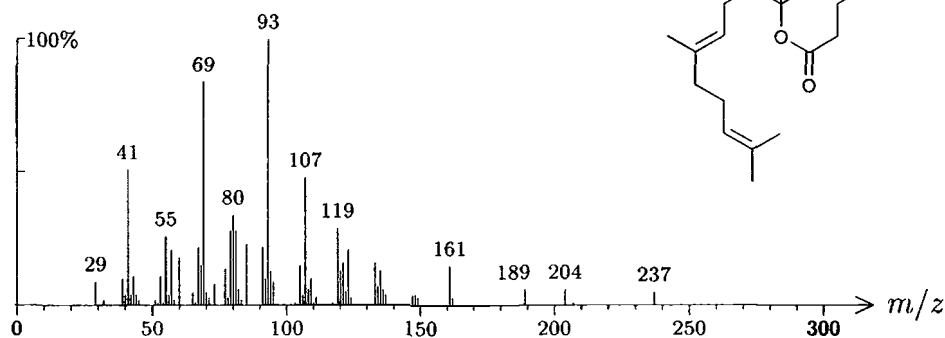
1965 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272 1475  
 cembrene, neo-



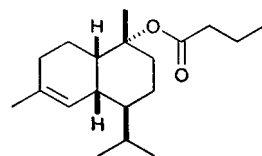
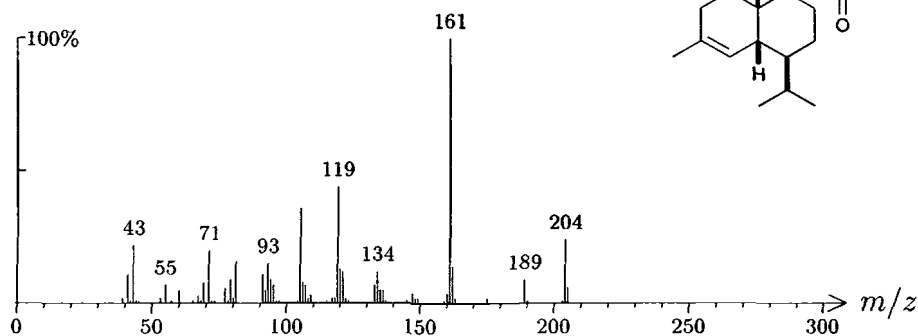
1965 C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 256 1491 000057-10-3  
palmitic acid

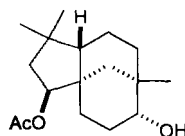
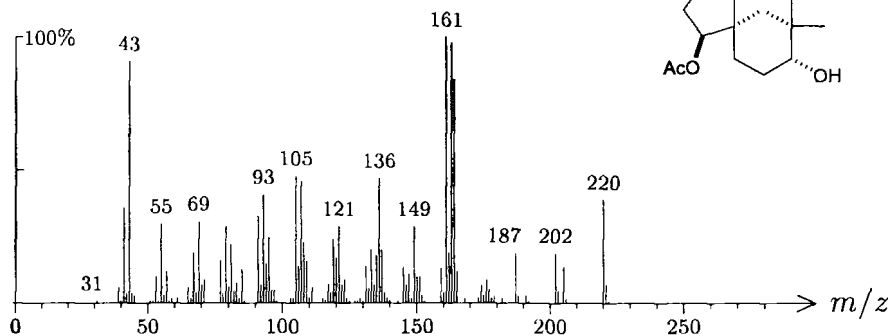


1970 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 306 1349  
nerolidol pentanoate, (E)-

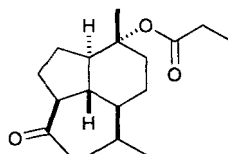
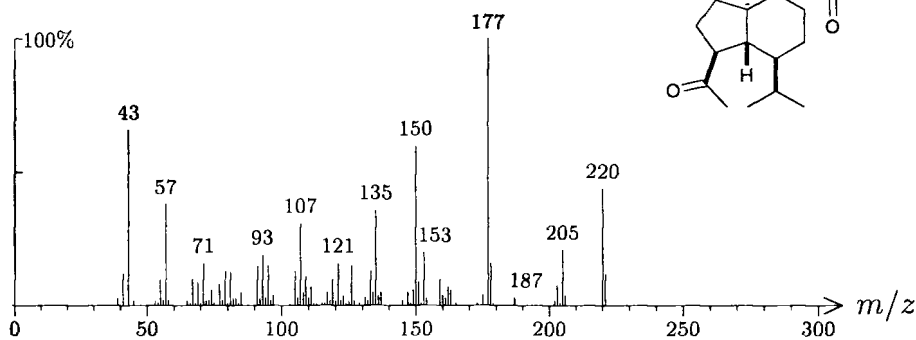


1970 C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 292 169  
cadinol butanoate,  $\delta$ -

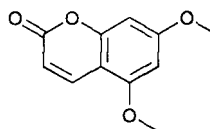
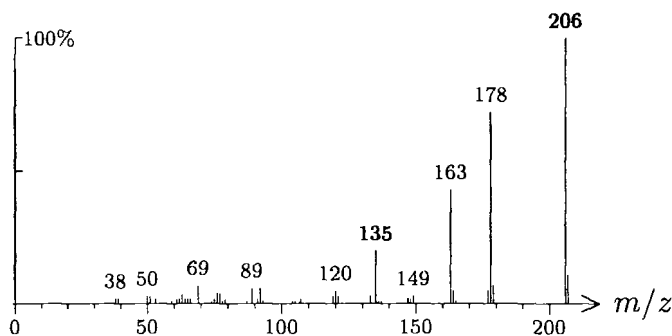


1975 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> 280 785 127156-28-9clovane, 2 $\beta$ -acetoxy,9 $\alpha$ -hydroxy-1978 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> 294 129

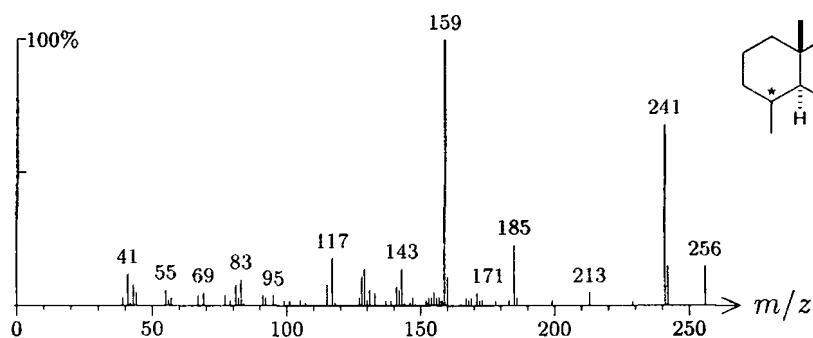
oplopanol propionate

1978 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 206 1588 000487-06-9

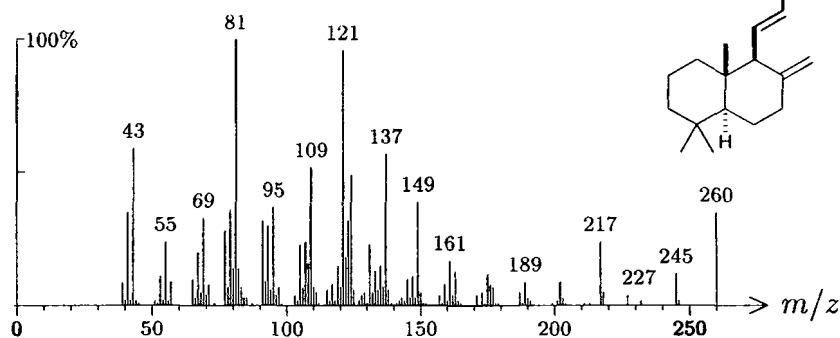
citropten



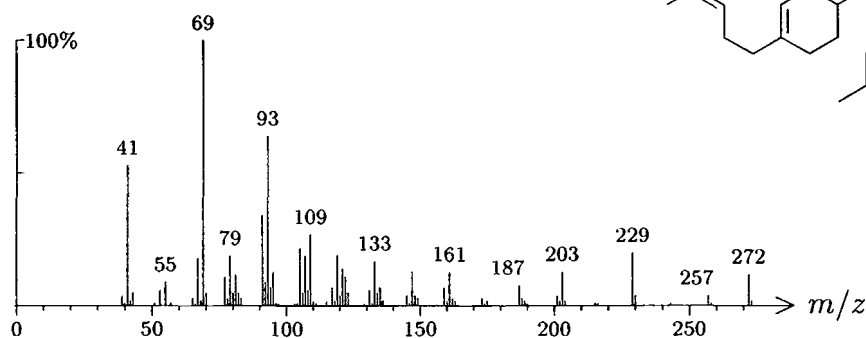
1983  $C_{19}H_{28}$  256 1507  
dehydroabietan, nor- (isomer 1)



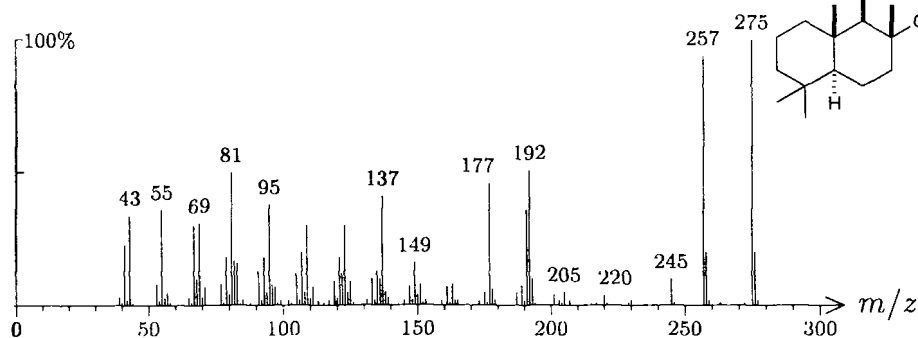
1986  $C_{18}H_{28}O$  260 989  
labda-8(17),11-dien-13-one, 15,16-bisnor-, (*E*)-



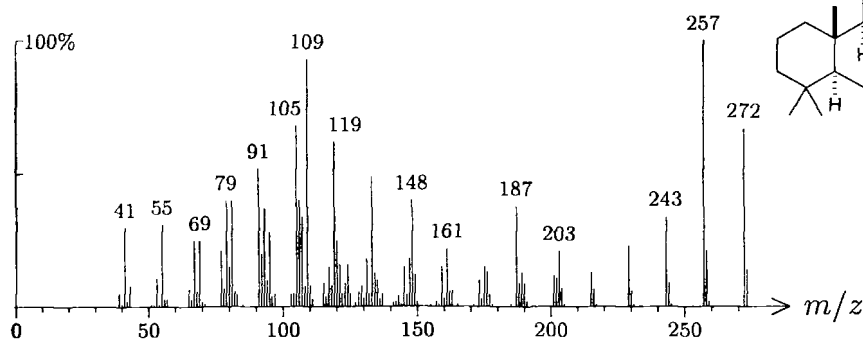
1988  $C_{20}H_{32}$  272 1040  
camphorene, *para*-



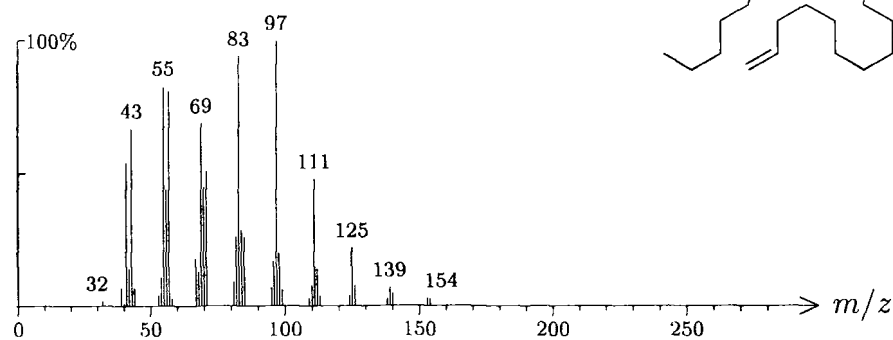
1992 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O 290 456 000596-84-9  
manoyl oxide



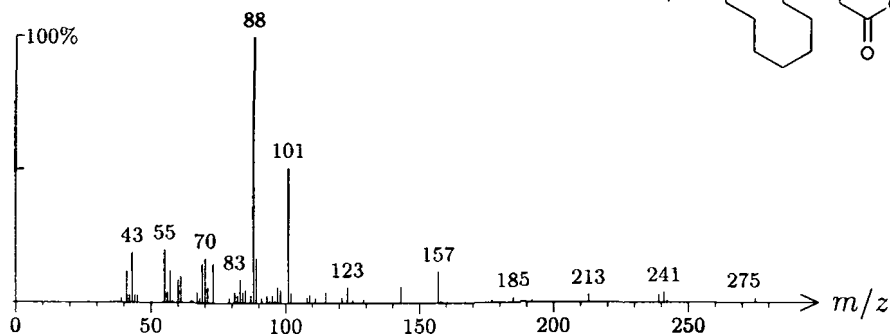
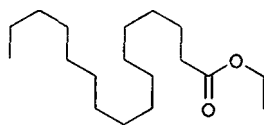
1992 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272 1193  
isopimara-7,15-diene



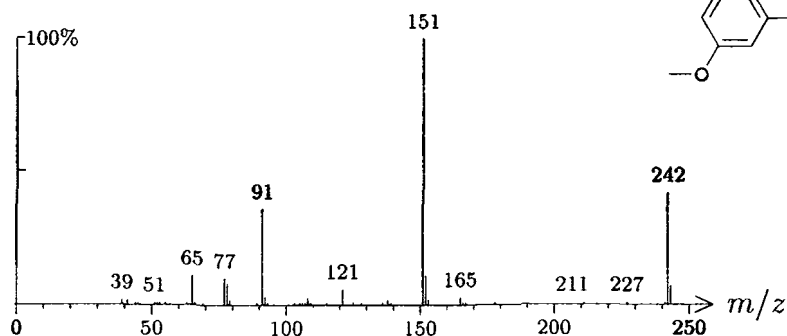
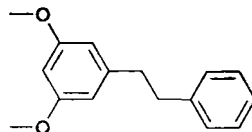
1994 C<sub>20</sub>H<sub>40</sub> 280 428 003452-07-1  
eicos-1-ene



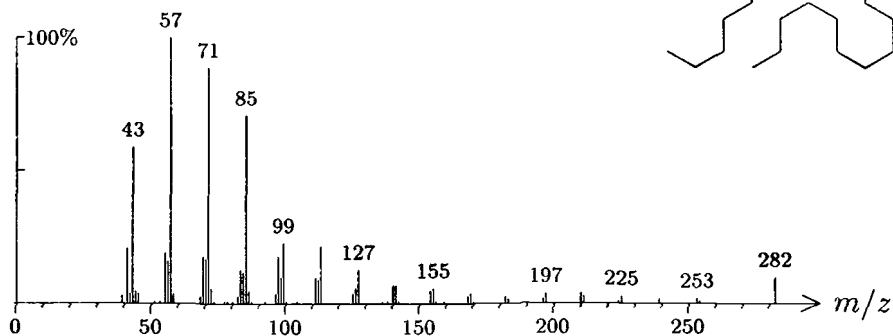
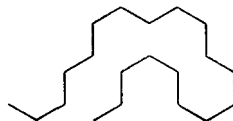
1996 C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> 284 422 000628-97-7  
ethyl palmitate



2000 C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 242 1176  
ethane, 1-phenyl-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-

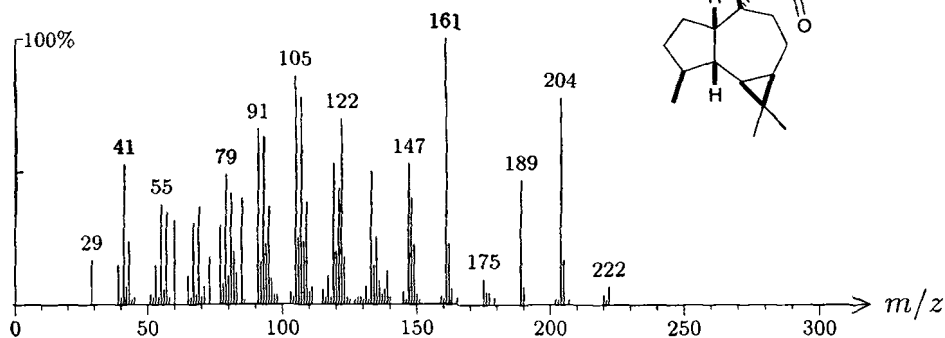


2000 C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> 282 745 000112-95-8  
eicosane, *n*-

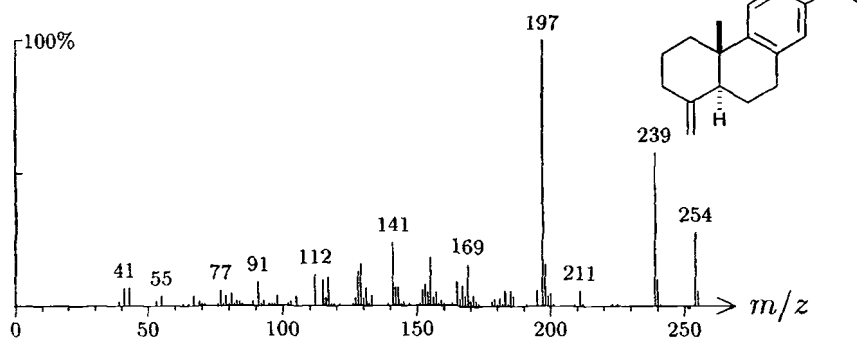


2003  $C_{20}H_{34}O_2$  306 1350

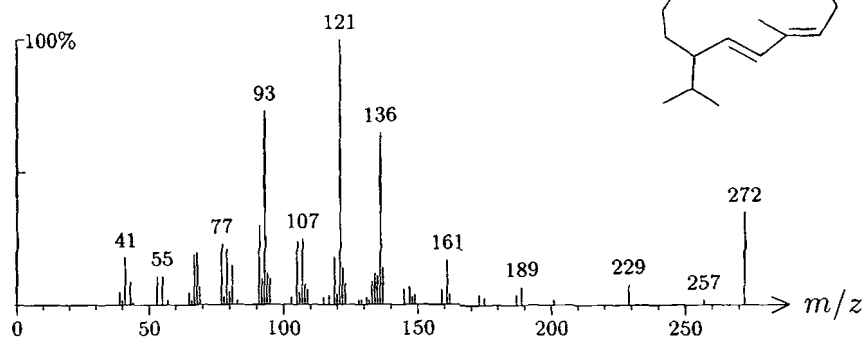
ledol pentanoate

2004  $C_{19}H_{26}$  254 1509

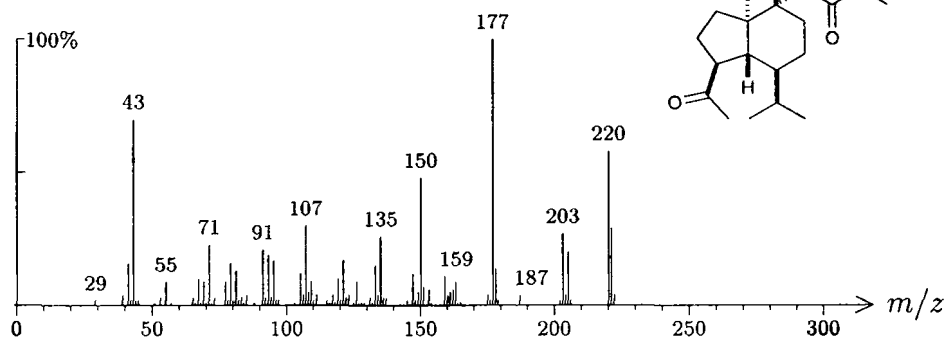
dehydroabietan, nor- (4-methylene-)

2009  $C_{20}H_{32}$  272 735

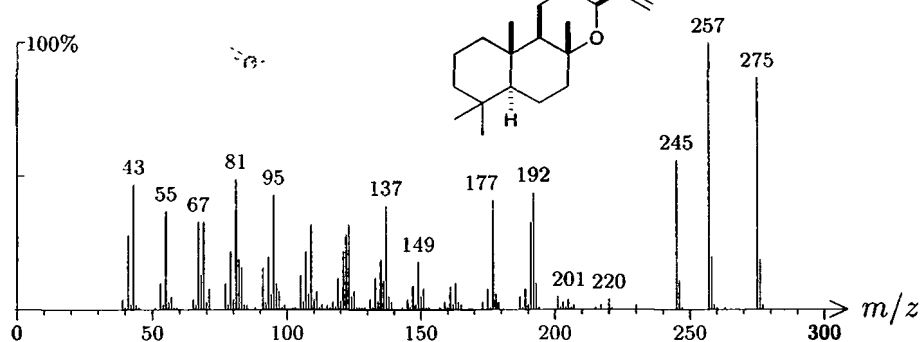
cembrene C



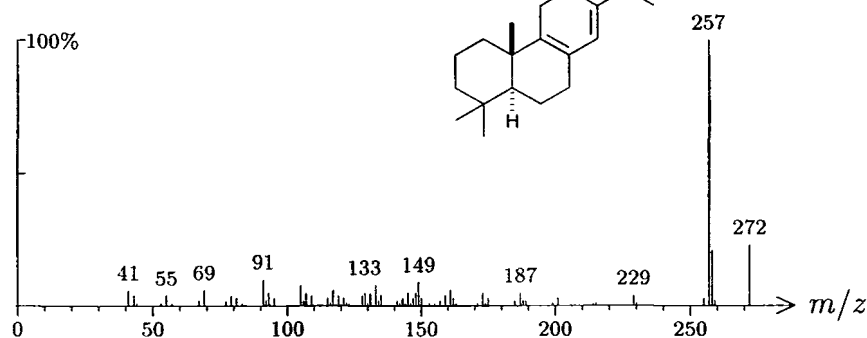
2012  $C_{19}H_{32}O_3$  308 1331  
oplopanol isobutanoate



2014  $C_{20}H_{34}O$  290 457 027642-41-7  
manoyl oxide, 13-*epi*-



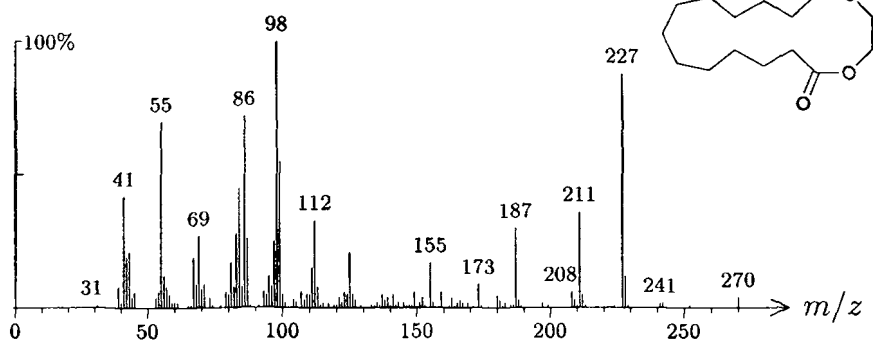
2014  $C_{20}H_{32}$  272 668  
palustradiene



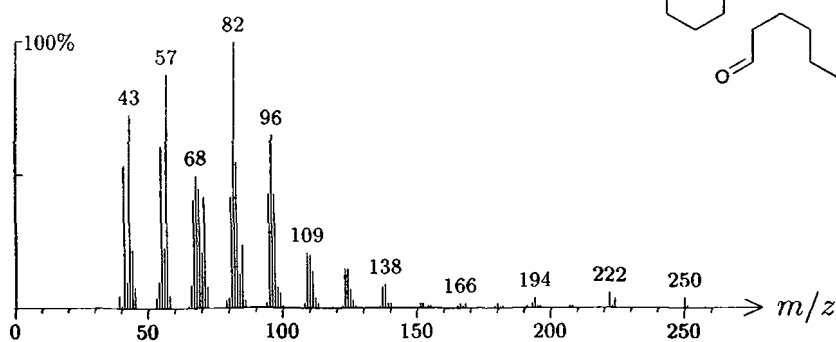


2014 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 270 582 000105-95-3

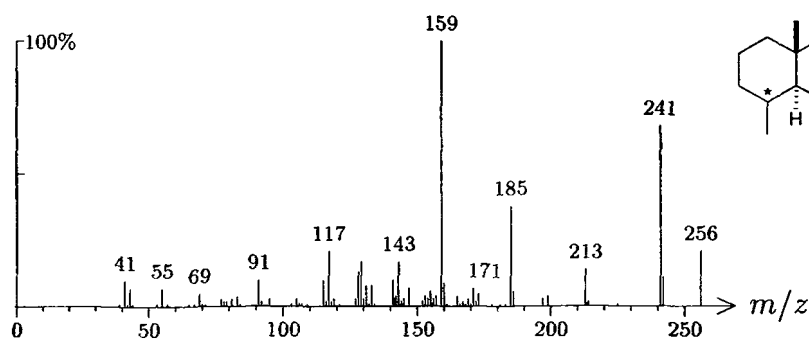
ethylene brassylate

2020 C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O 268 1610 000638-66-4

octadecanal

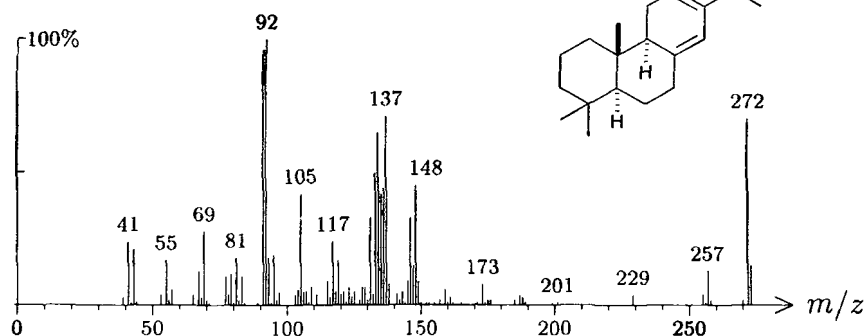
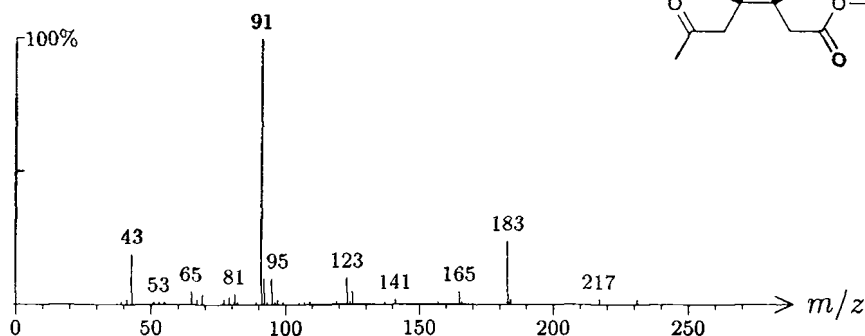
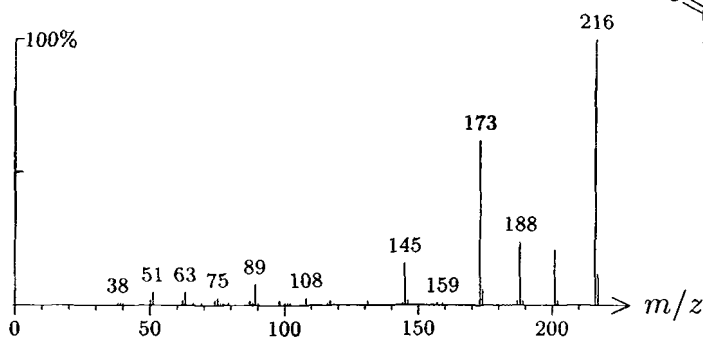
2020 C<sub>19</sub>H<sub>28</sub> 256 1508

dehydroabietan, nor- (isomer 2)

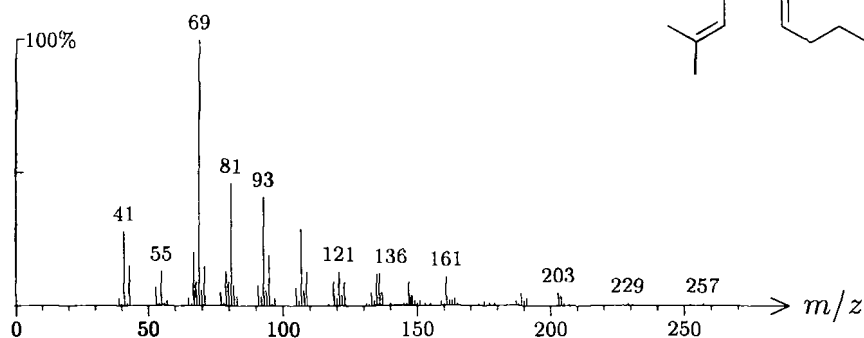
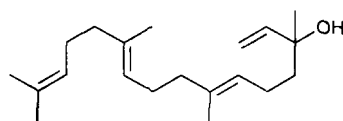


2020 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272 648

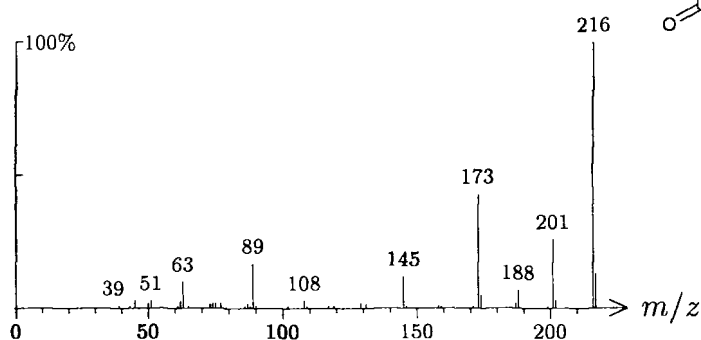
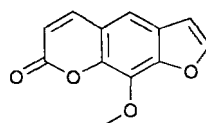
levopimaradiene

2023 C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 274 1430benzyl 2-((1*R*,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate2023 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> 216 504 000482-48-4bergapten, *iso*-

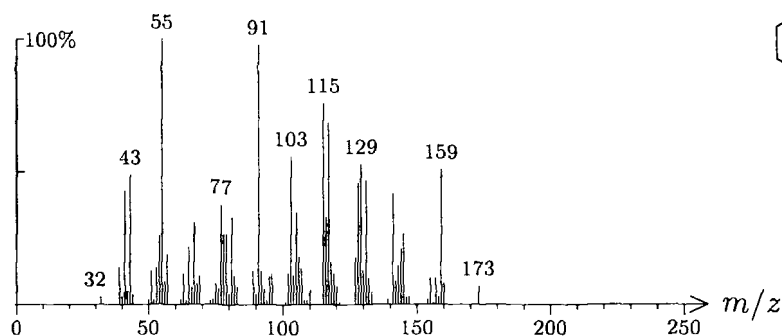
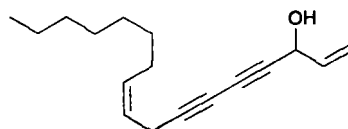
2030 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O 290 1611 001113-29-9  
geranyllinalool



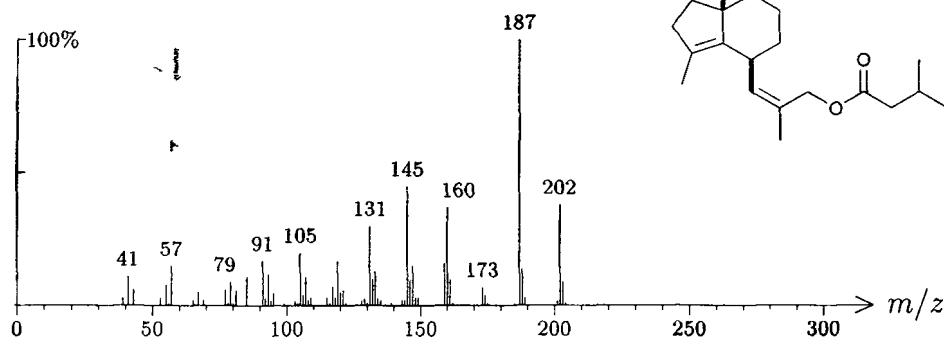
2032 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> 216 481 000298-81-7  
methoxsalen



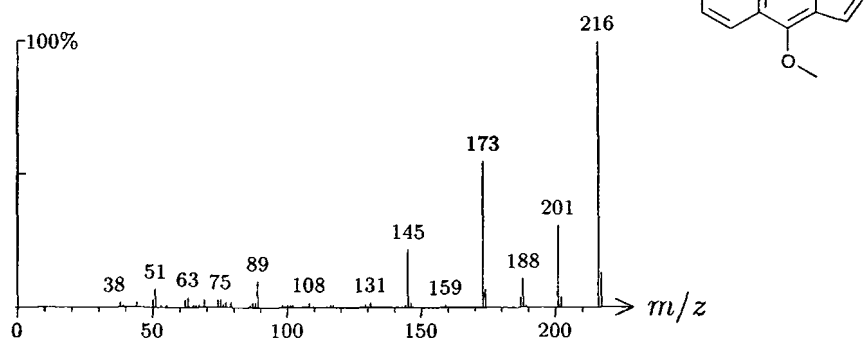
2037 C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O 244 1075 081203-57-8  
falcarinol, (Z)-



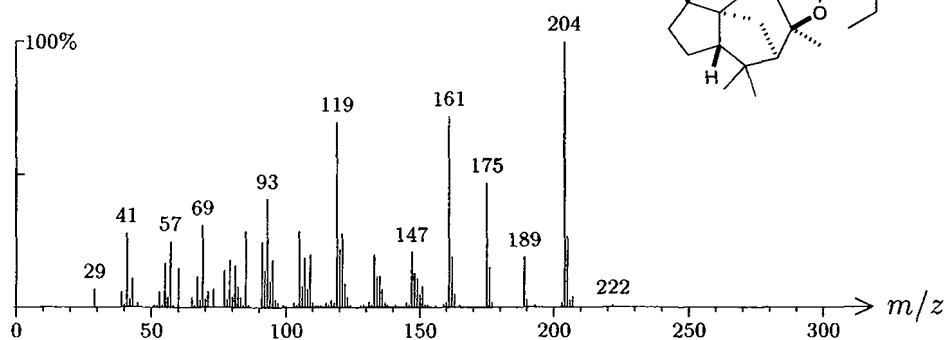
2038  $C_{20}H_{32}O_2$  304 1655  
valerenol 3-methylbutanoate, (Z)-



2053  $C_{12}H_8O_4$  216 480 000484-20-8  
bergapten

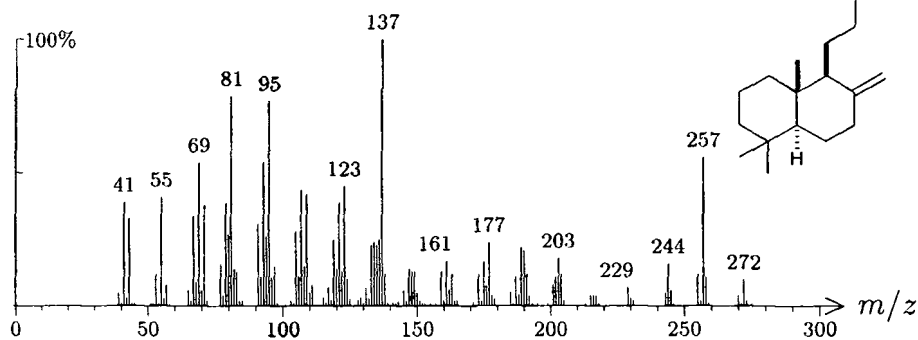


2055  $C_{20}H_{34}O_2$  306 1351  
cedrol pentanoate

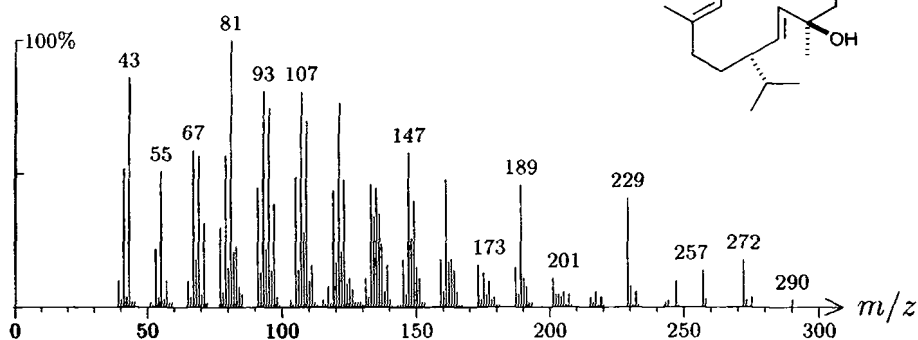
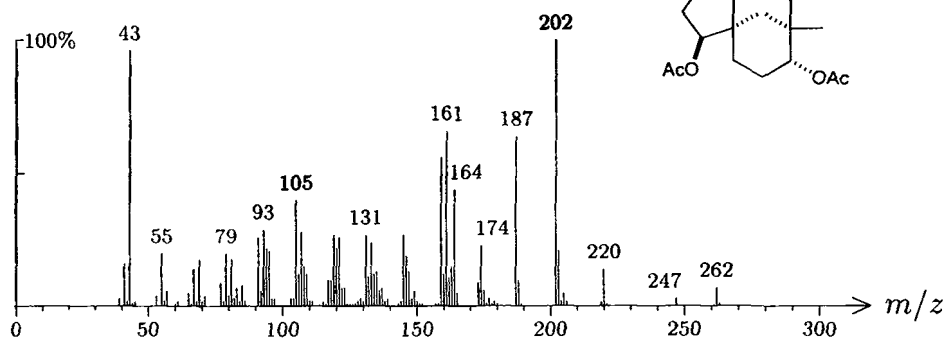


2057 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O 290 458 000596-85-0

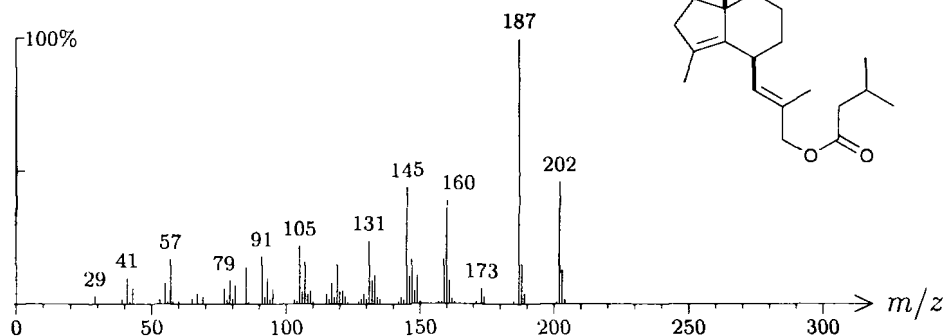
manool

2058 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O 290 1177

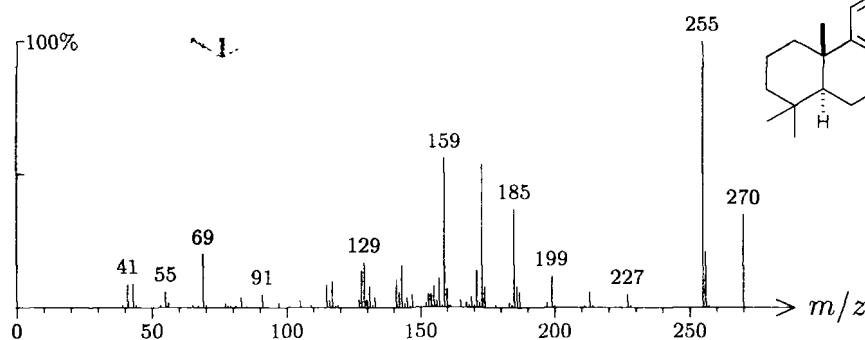
isocembrol

2059 C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 322 695 002649-68-5clovan-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol diacetate

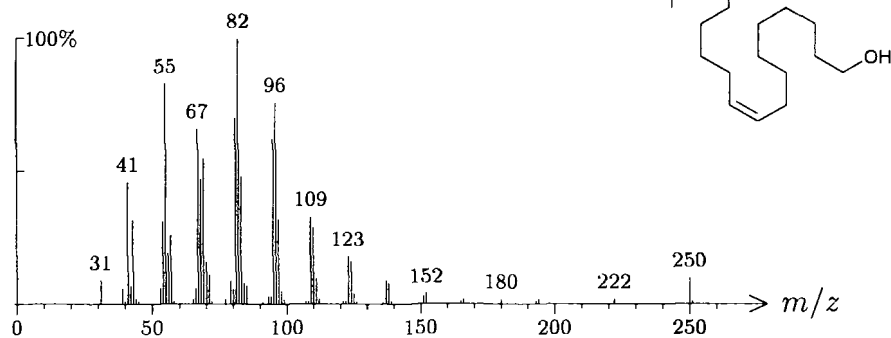
2059  $C_{20}H_{32}O_2$  304 1654  
valerenol 3-methylbutanoate, (*E*)-



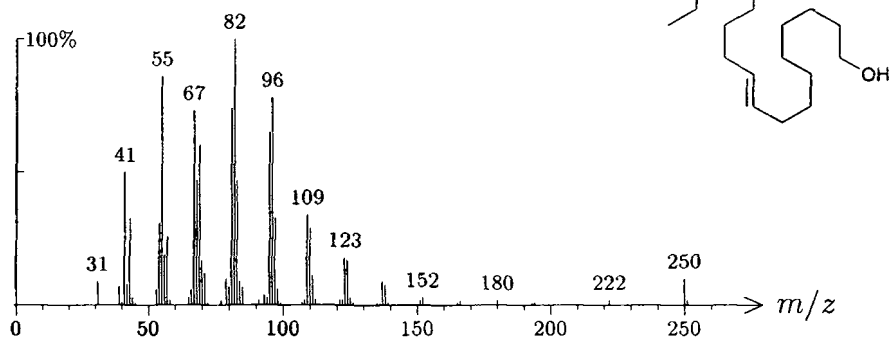
2060  $C_{20}H_{30}$  270 669 019407-28-4  
dehydroabietane



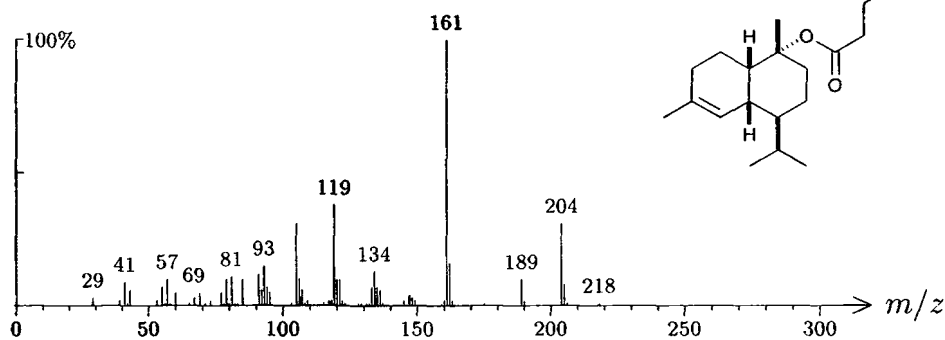
2060  $C_{18}H_{36}O$  268 1599 000143-28-2  
oleyl alcohol



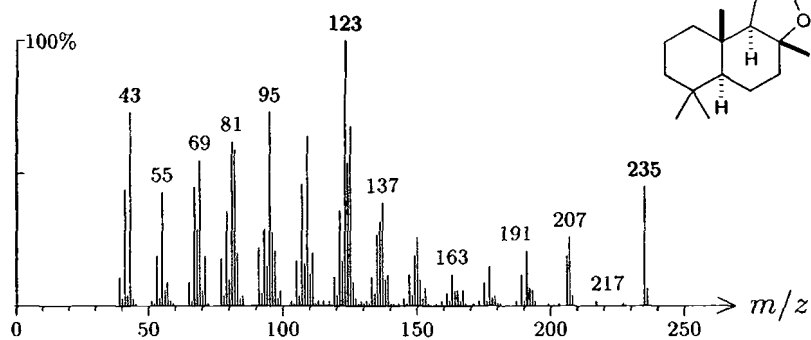
2066  $C_{18}H_{36}O$  268 1600 000506-42-3  
elaidyl alcohol



2068  $C_{20}H_{34}O_2$  306 1352  
cadinol pentanoate,  $\delta$ -

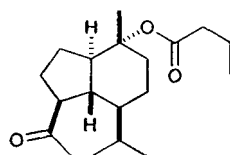
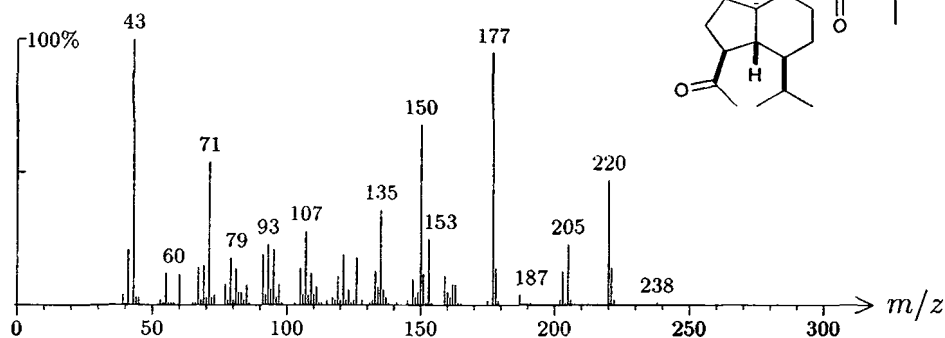
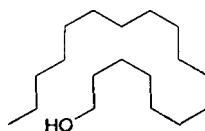
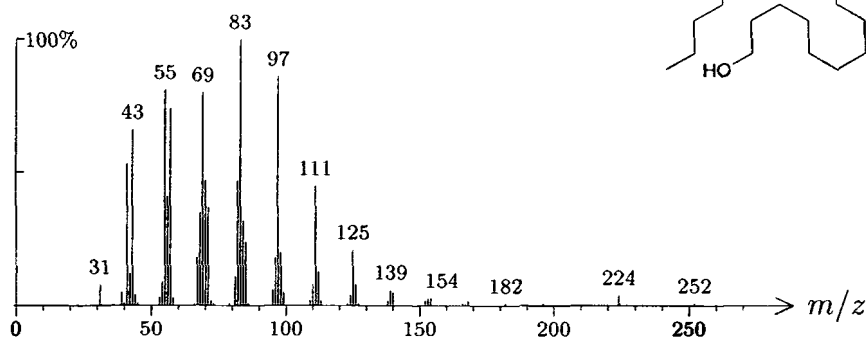


2068  $C_{16}H_{26}O_2$  250 1554 000564-20-5  
sclareolid

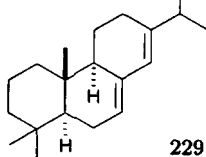
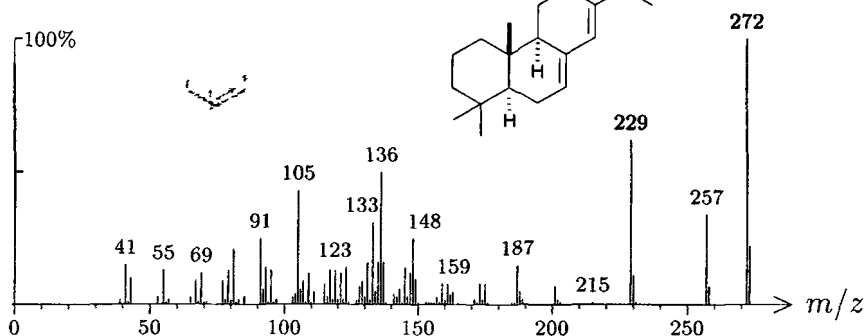


2072  $C_{19}H_{32}O_3$  308 168

oplopanol butanoate

2083  $C_{18}H_{38}O$  270 479 000112-95-2octadecanol, *n*-2083  $C_{20}H_{32}$  272 649 035241-40-8

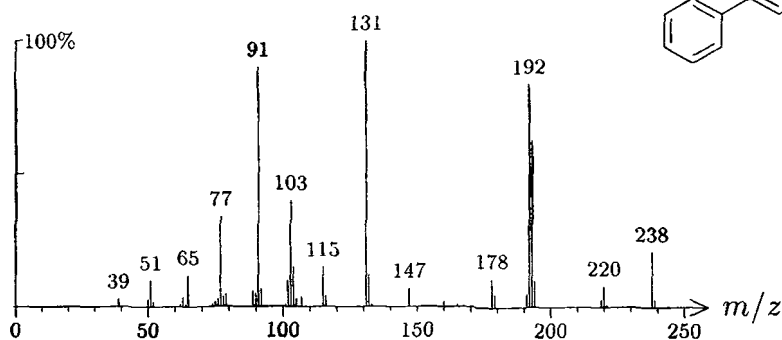
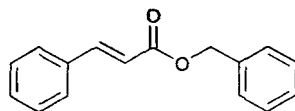
abietadiene



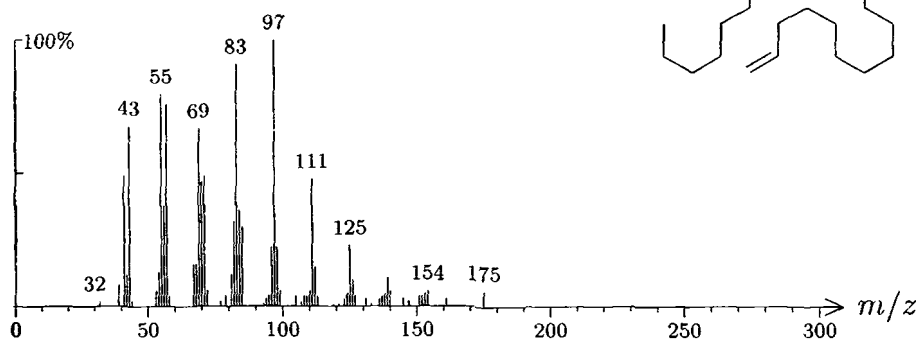
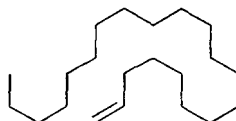


2093 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 238 1431 000103-41-3

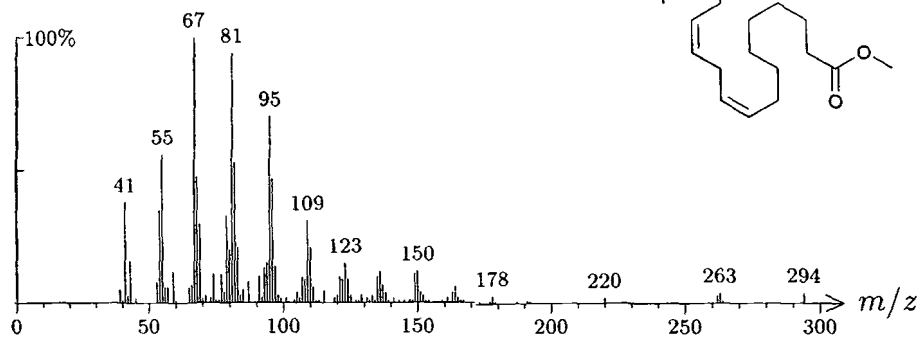
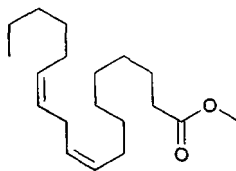
benzyl cinnamate

2094 C<sub>21</sub>H<sub>42</sub> 294 1562

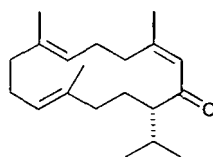
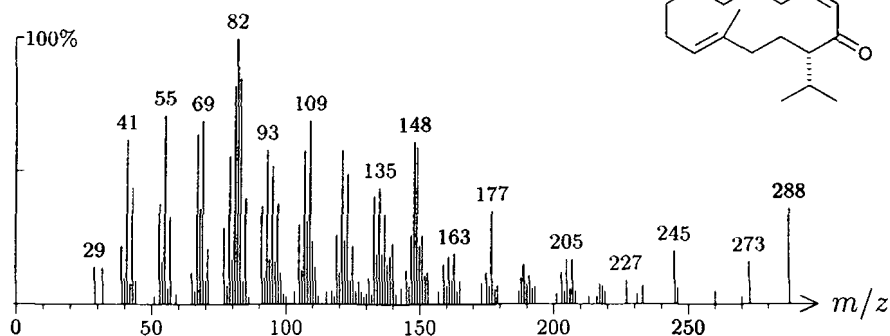
heneicos-1-ene

2096 C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 294 1500 000112-63-0

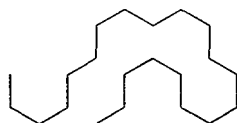
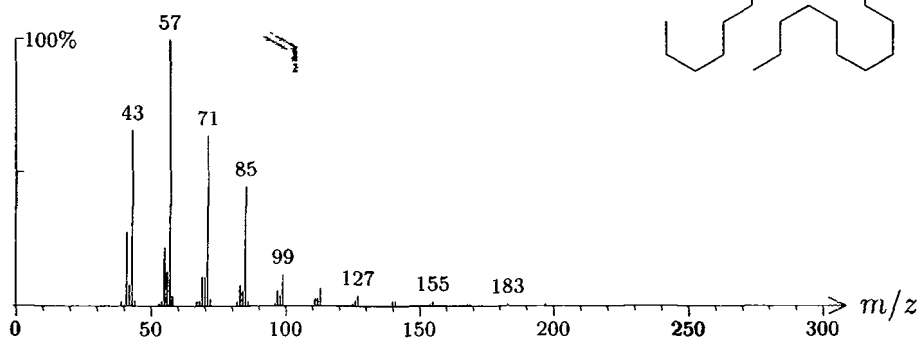
methyl linoleate



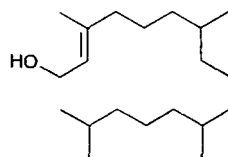
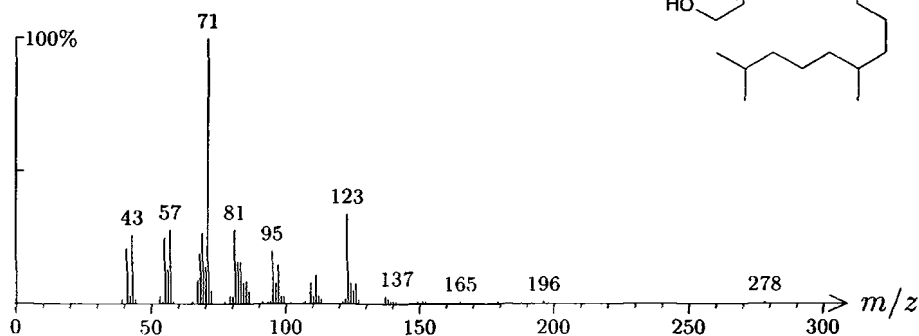
2100 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O 288 1435  
 cembra-3,7,11-trien-2-one, (1*S*,3*Z*,7*E*,11*E*)-

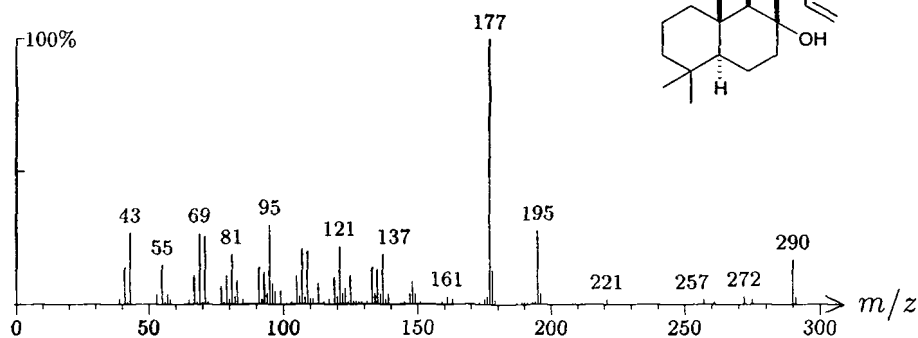
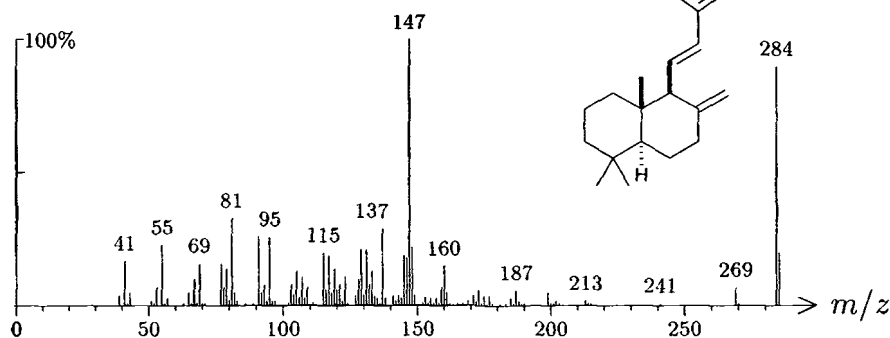


2100 C<sub>21</sub>H<sub>44</sub> 296 754 000629-94-7  
 heneicosane, *n*-

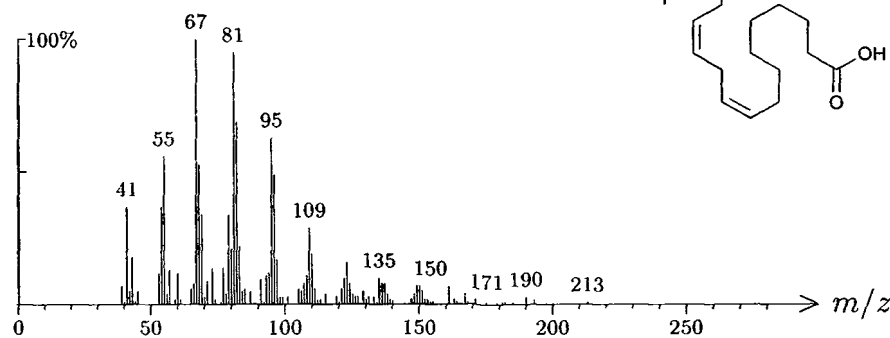


2113 C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O 296 899 000150-86-7  
 phytol

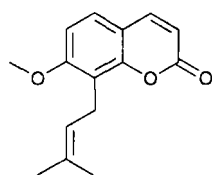
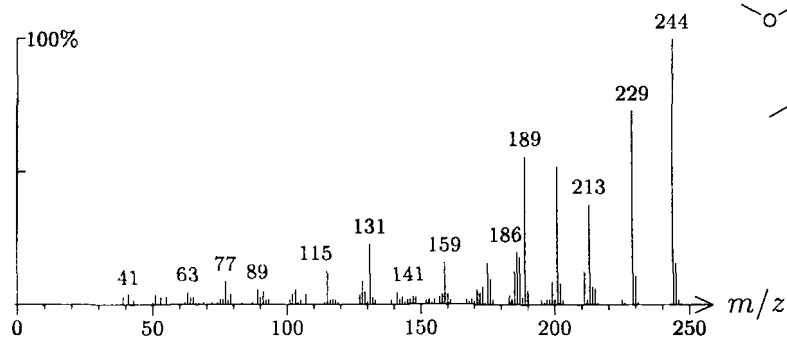


2117  $C_{20}H_{34}O$  290 1145abienol, *cis*-2125  $C_{20}H_{28}O$  284 990coronarin, (*E*)-2139  $C_{18}H_{32}O_2$  280 1501 000060-33-3

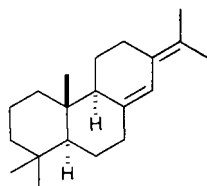
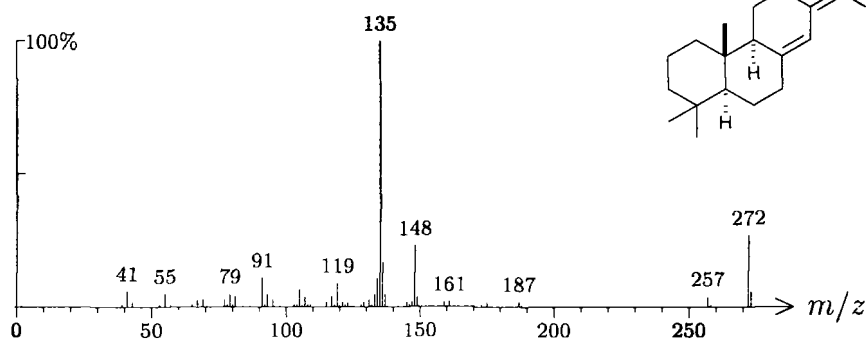
linoleic acid



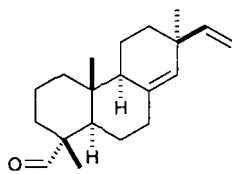
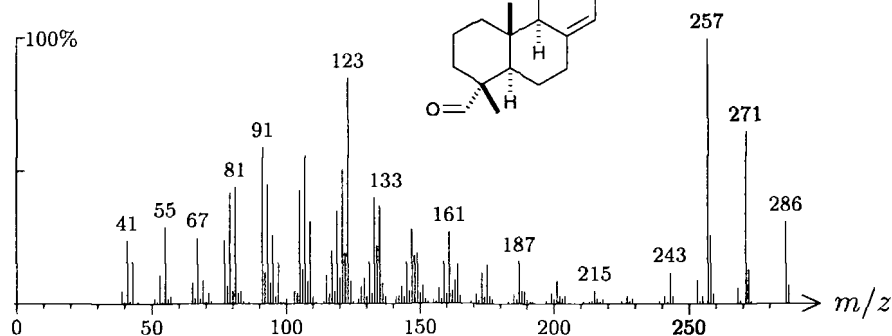
2140 C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 244 493 000484-12-8  
osthol



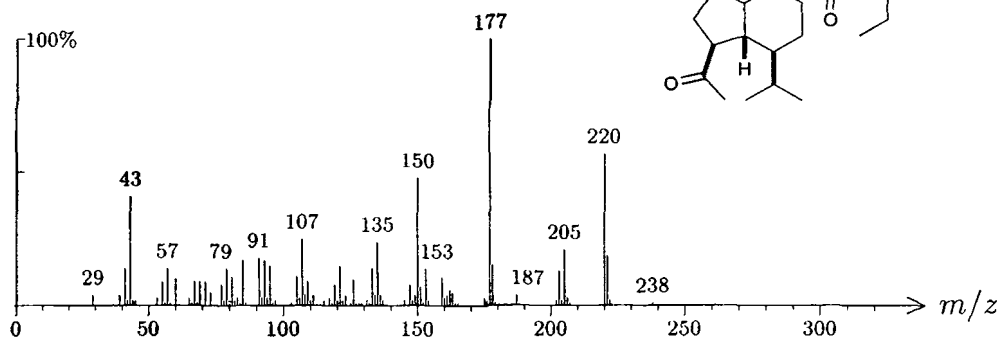
2148 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272 650  
neoabietadiene



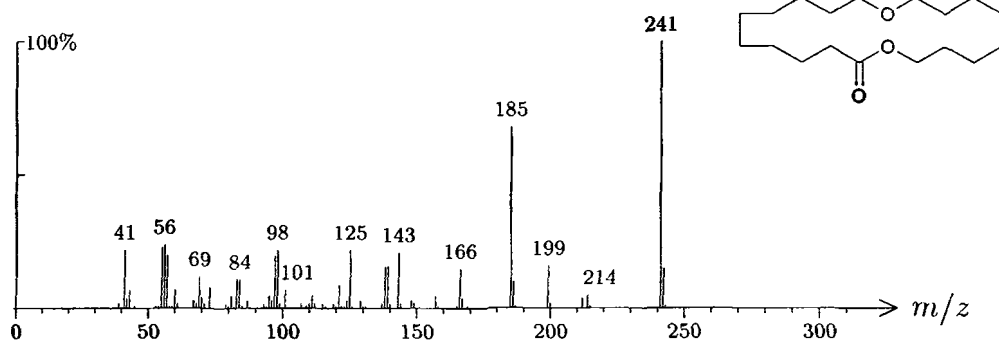
2167 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O 286 1555  
pimarinal



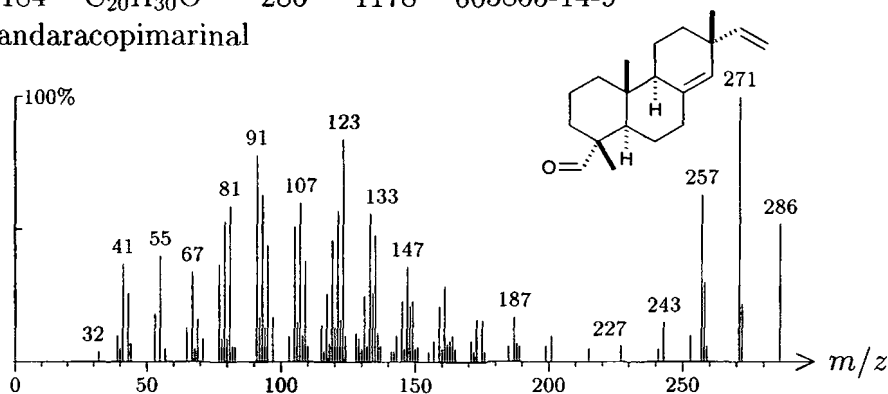
2172  $C_{20}H_{34}O_3$  322 1353  
oplopanol pentanoate



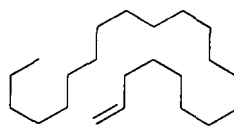
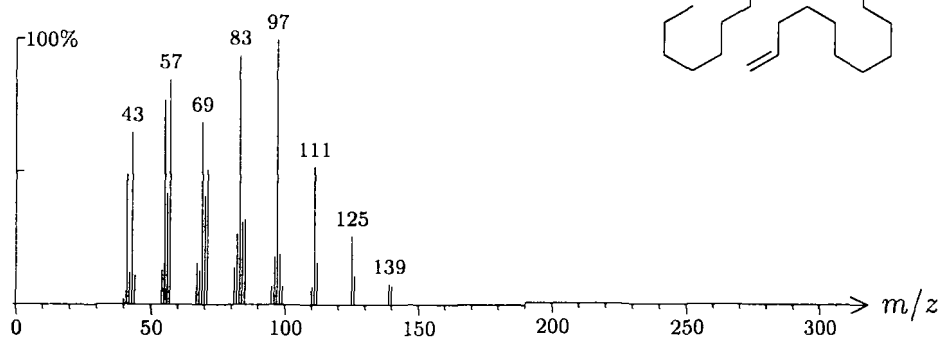
2174  $C_{18}H_{34}O_4$  314 576 000109-43-3  
plasticizer: di-n-butyl sebacinate



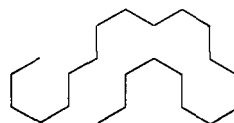
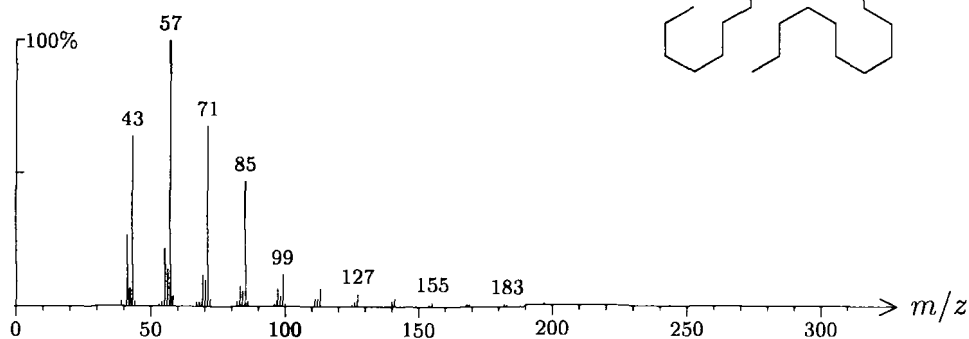
2184  $C_{20}H_{30}O$  286 1178 003855-14-9  
sandaracopimarinal



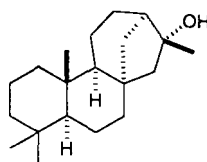
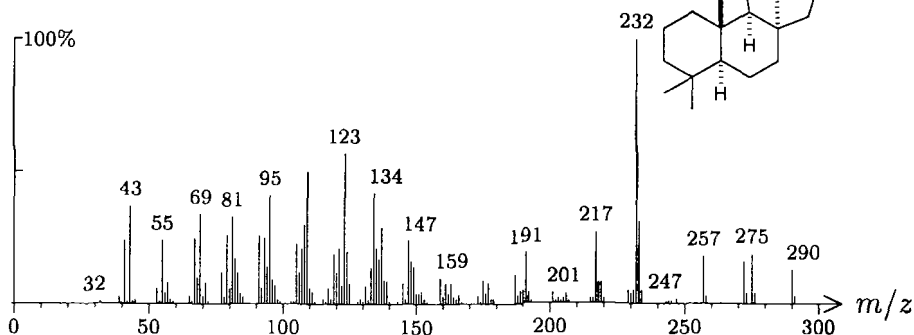
2194 C<sub>22</sub>H<sub>44</sub> 308 430 001599-67-3  
docos-1-ene



2200 C<sub>22</sub>H<sub>46</sub> 310 755 000629-97-0  
docosane, n-

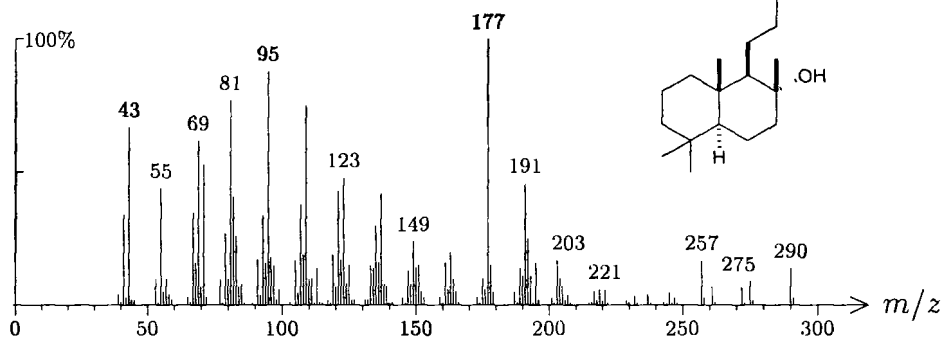


2203 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O 290 1381 027898-42-6  
phyllocladanol

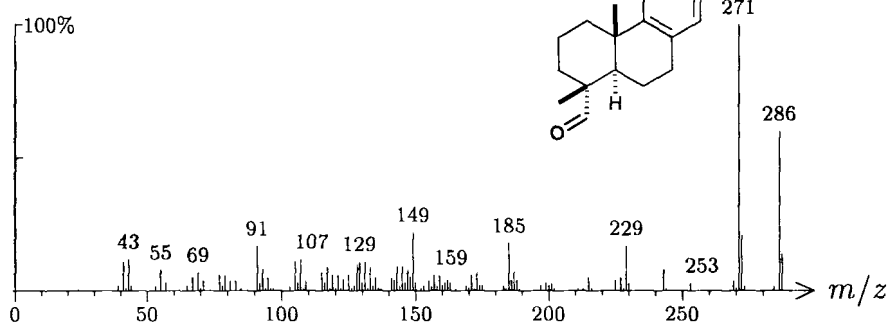


2221 C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> 308 542 000515-03-7

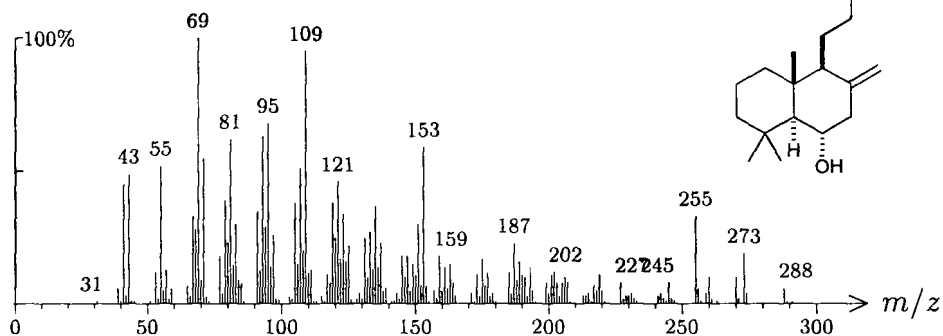
sclareol

2238 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O 286 1379

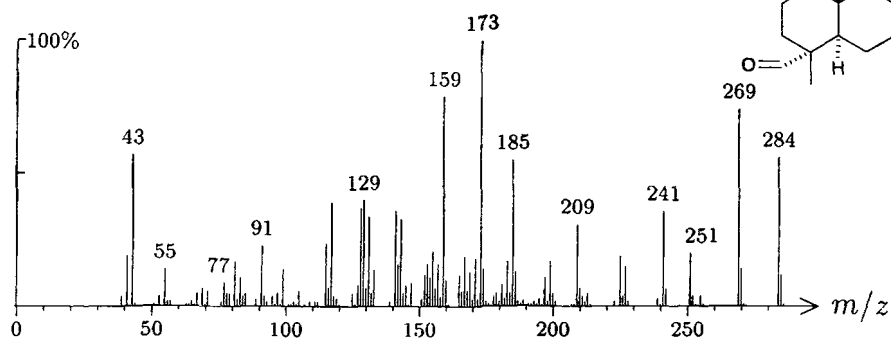
palustral

2264 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 306 1370 001438-66-0

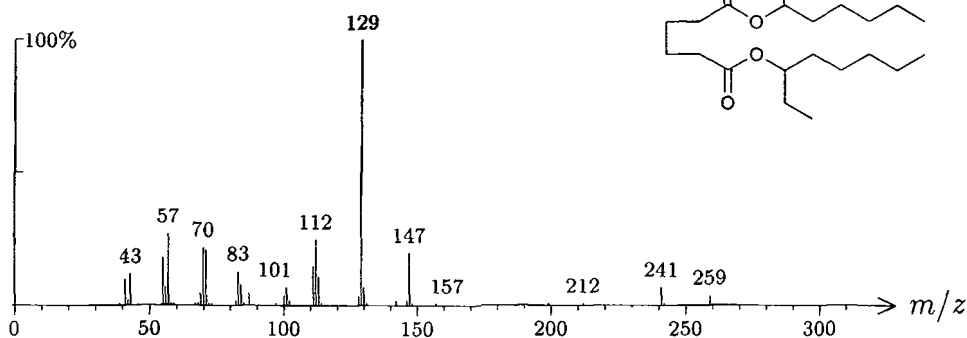
larixol



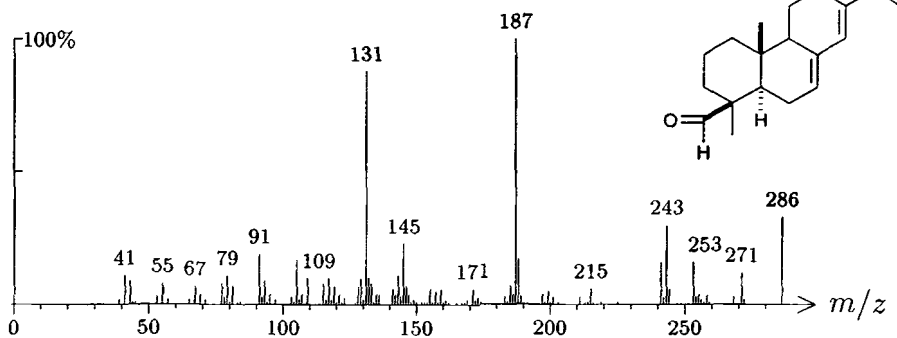
2272 C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O 284 1361 013601-88-2  
dehydroabietal



2291 C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> 370 577 000103-23-1  
plasticizer: di-(2-ethylhexyl) adipate

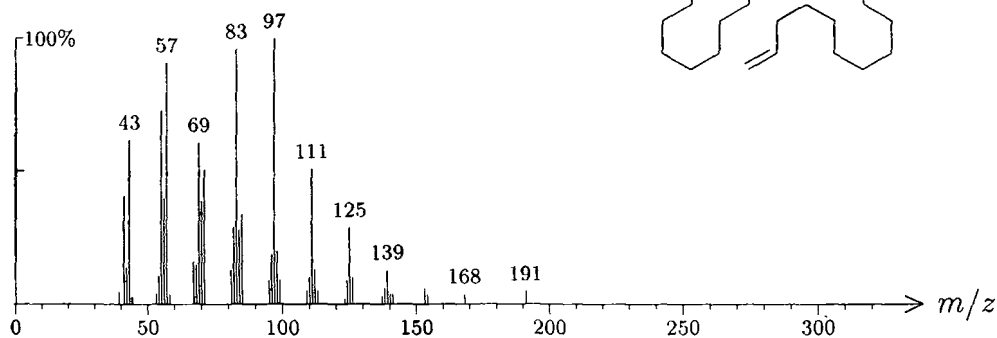


2291 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O 286 1015 034233-60-4  
abietal, 4-*epi*-

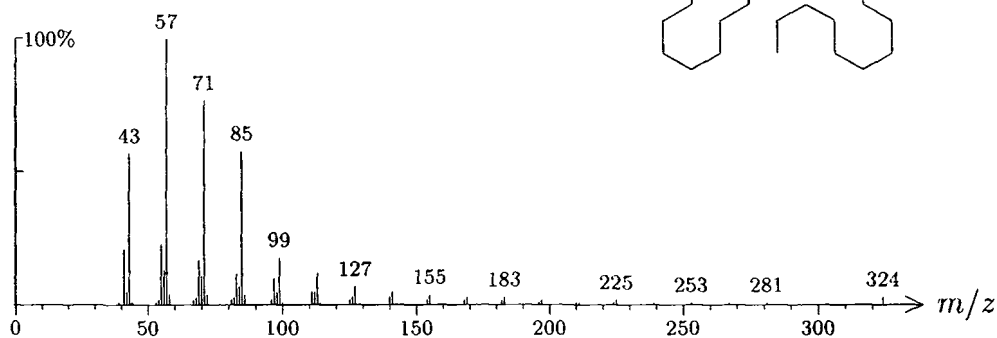




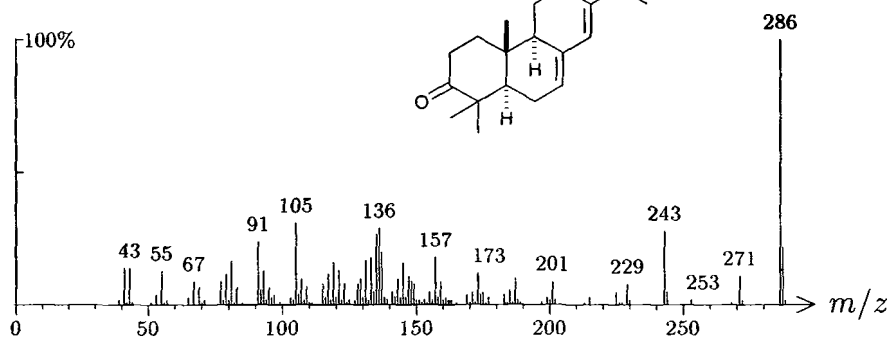
2295  $C_{23}H_{46}$  322 1563  
tricos-1-ene

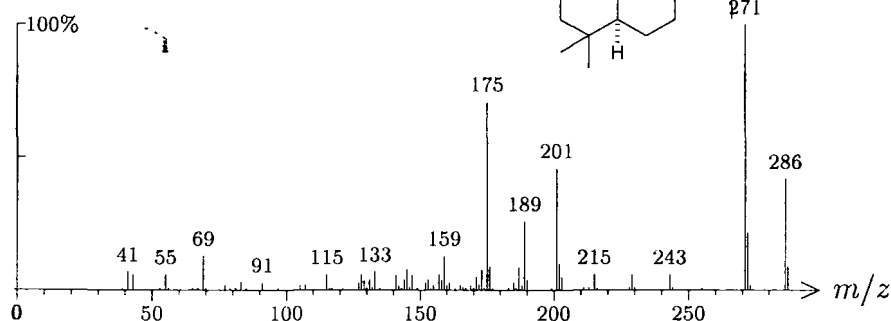


2300  $C_{23}H_{48}$  324 1047 000538-67-5  
tricosane, *n*-

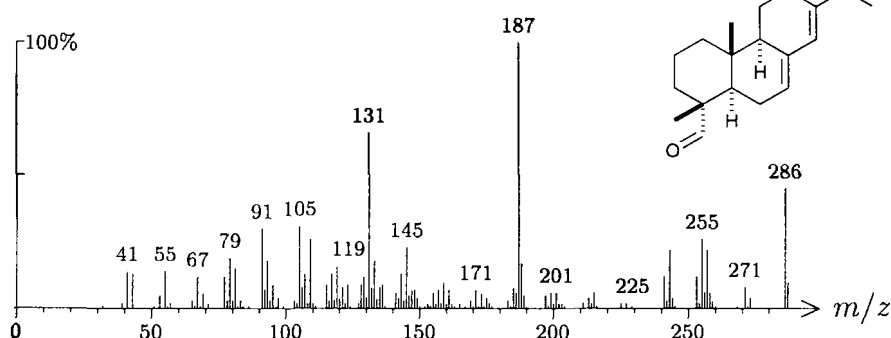


2306  $C_{20}H_{30}O$  286 1020 029461-25-4  
abieta-7,13-dien-3-one

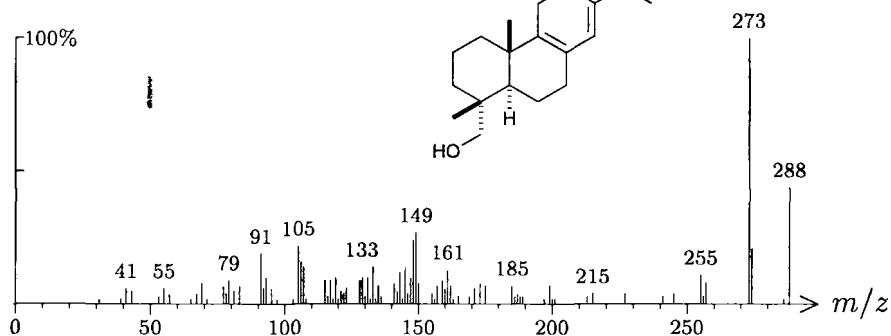


2307 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O 286 675 000511-15-9totarol, *trans*-2308 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O 286 1378 006704-50-3

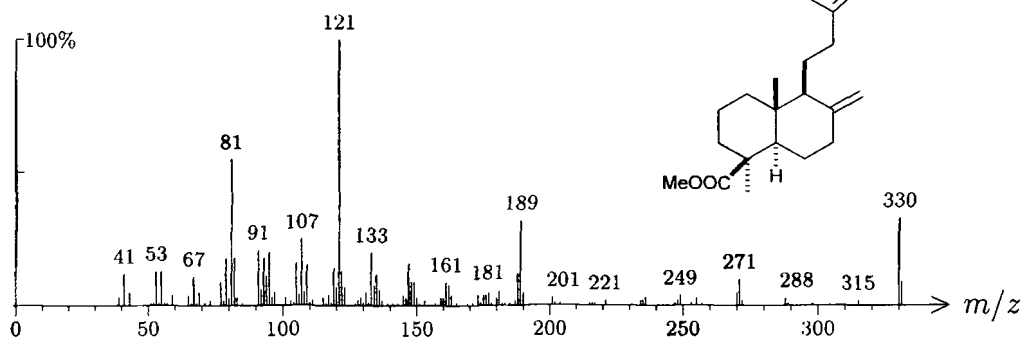
abietal

2318 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O 288 1377 021414-53-9

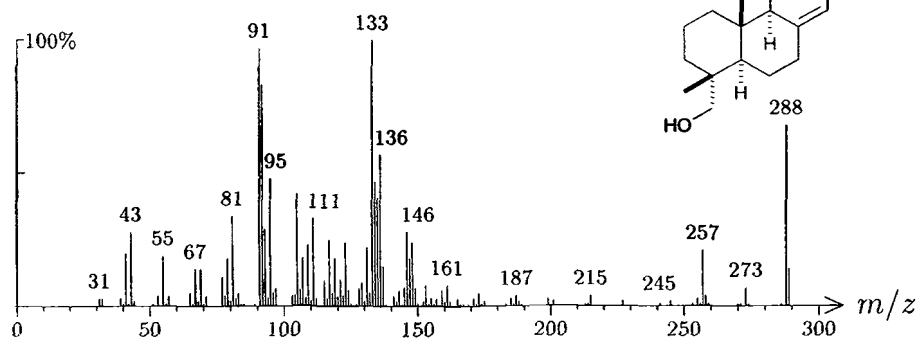
palustrol (diterpenoid)



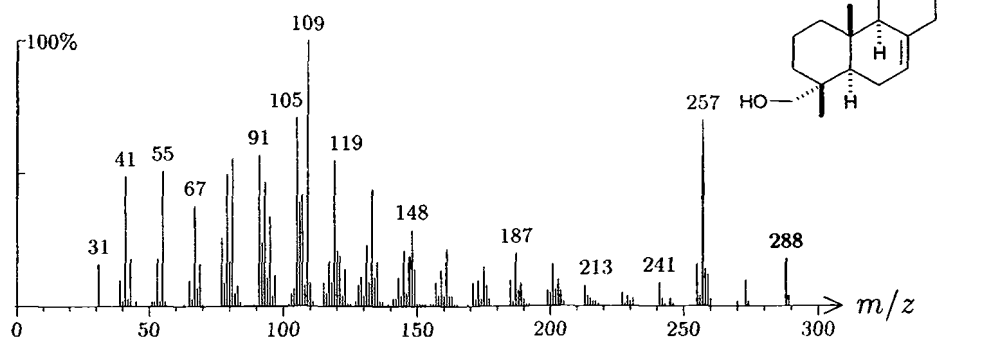
2325  $C_{21}H_{30}O_3$  330 1371 004966-14-7  
lambertianic acid methyl ester



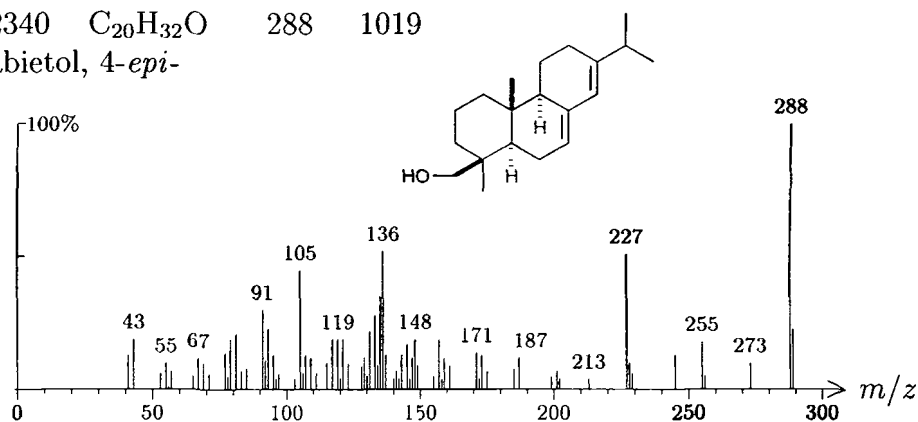
2326  $C_{20}H_{32}O$  288 1380  
levopimarinol



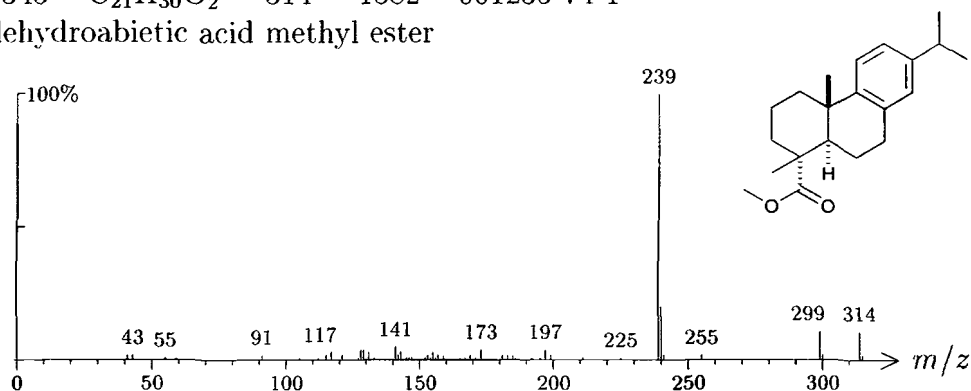
2330  $C_{20}H_{32}O$  288 1408 001686-64-2  
isopimarinol



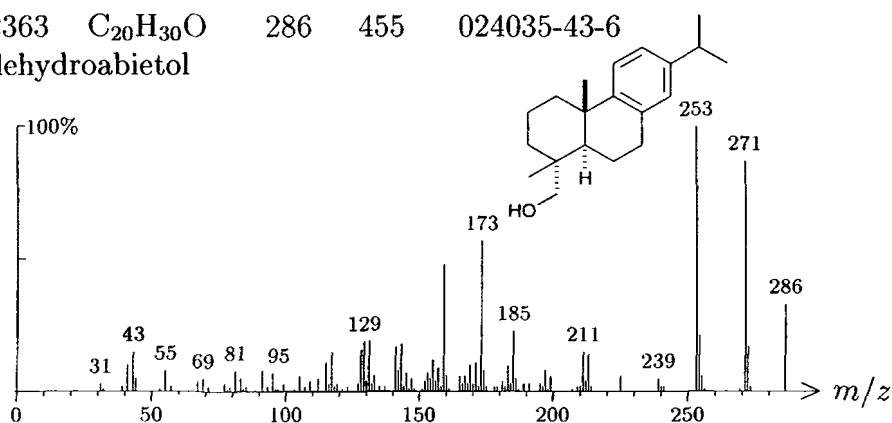
2340 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O 288 1019  
abietol, 4-*epi*-



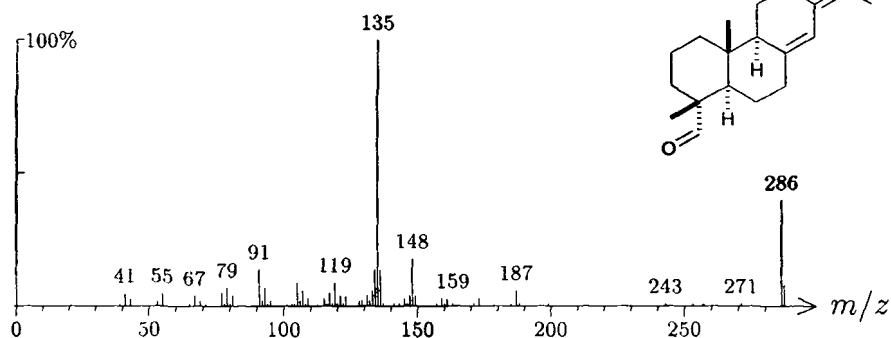
2343 C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 314 1382 001235-74-1  
dehydroabietic acid methyl ester



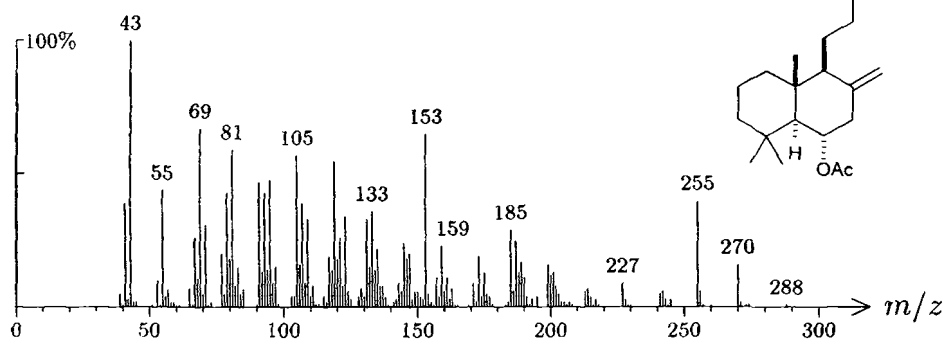
2363 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O 286 455 024035-43-6  
dehydroabietol



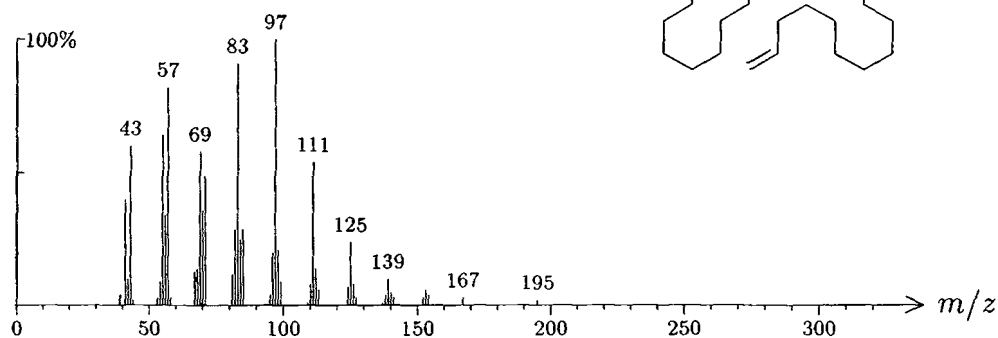
2372  $C_{20}H_{30}O$  286 1375  
neoabietal



2372  $C_{22}H_{36}O_3$  348 696  
larixol monoacetate

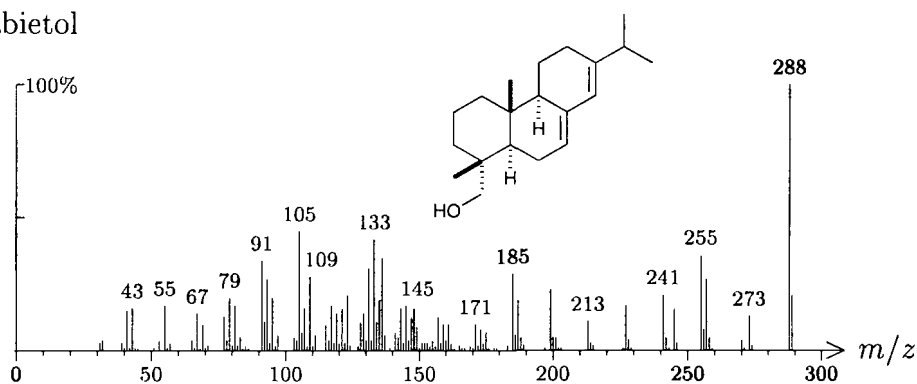
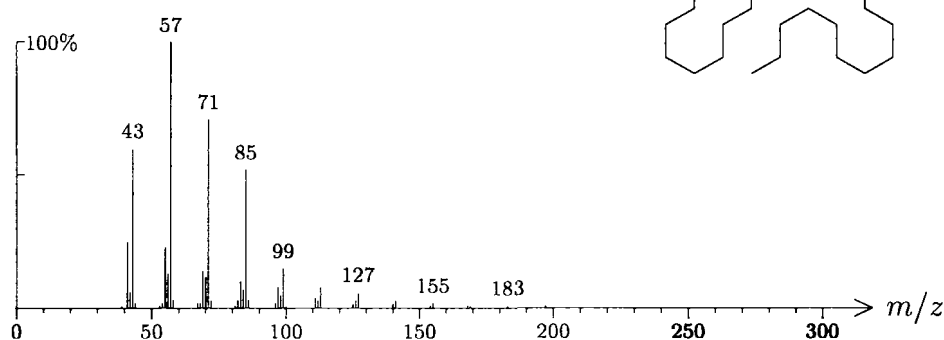


2395  $C_{24}H_{48}$  336 1564  
tetracos-1-ene

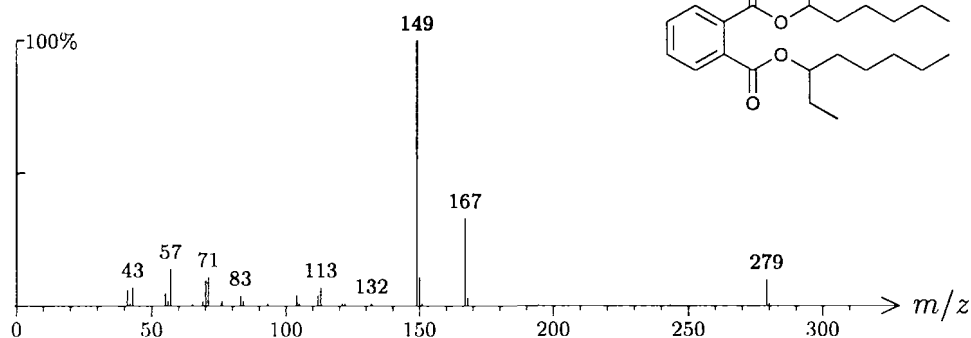


2395 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O 288 1374 000666-84-2

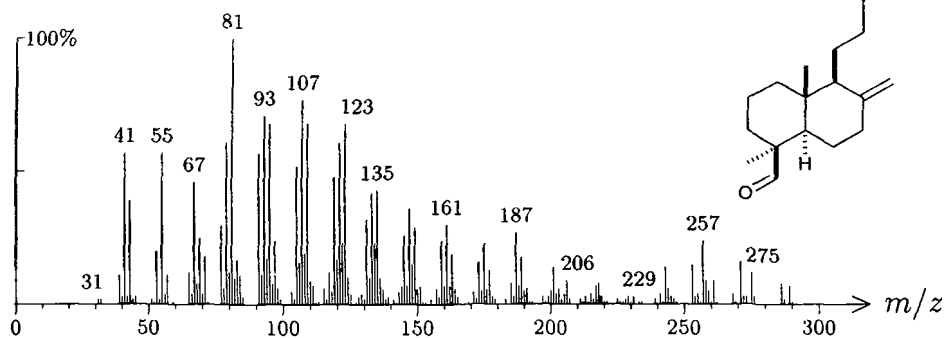
abietol

2400 C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> 338 757 000646-31-1tetracosane, *n*-2401 C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> 390 578 000117-81-7

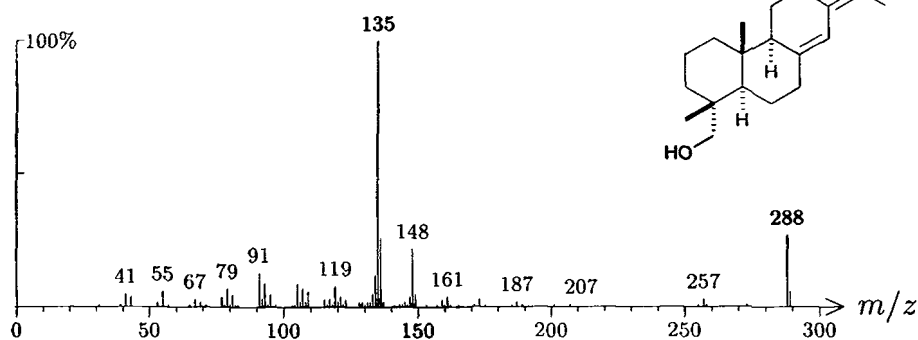
plasticizer: di-(2-ethylhexyl) phthalate



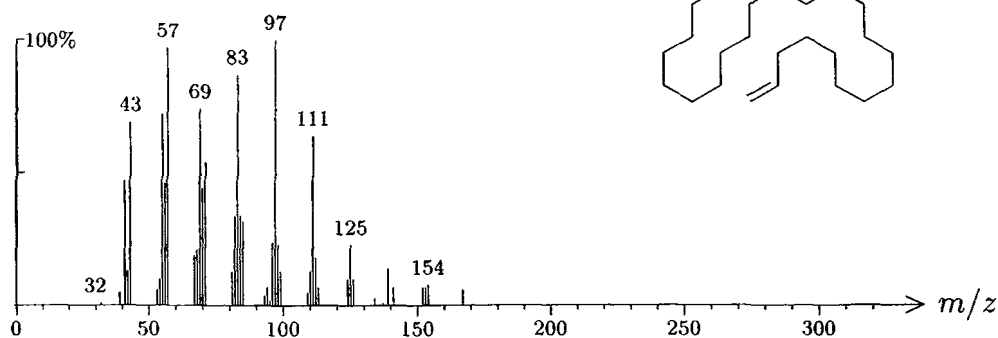
2451  $C_{20}H_{32}O_2$  304 1373  
agathlal, *iso*-



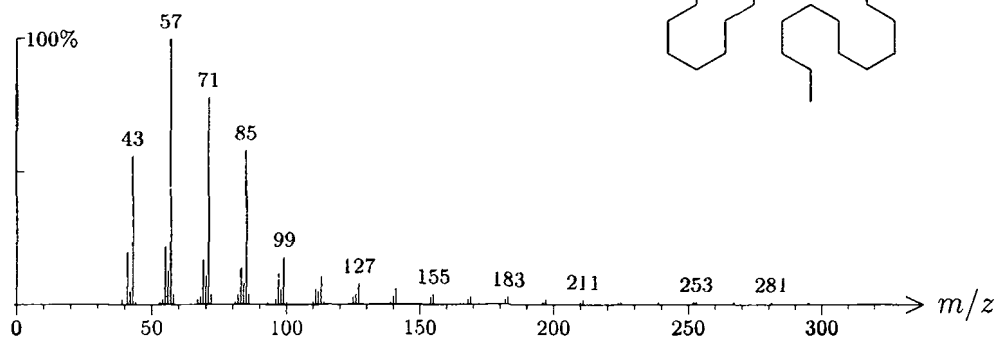
2457  $C_{20}H_{32}O$  288 1376  
neoabietol



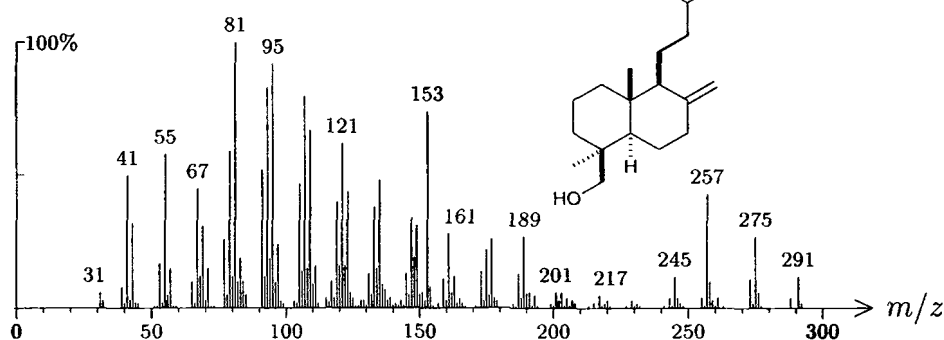
2496  $C_{25}H_{50}$  350 1565  
pentacos-1-ene



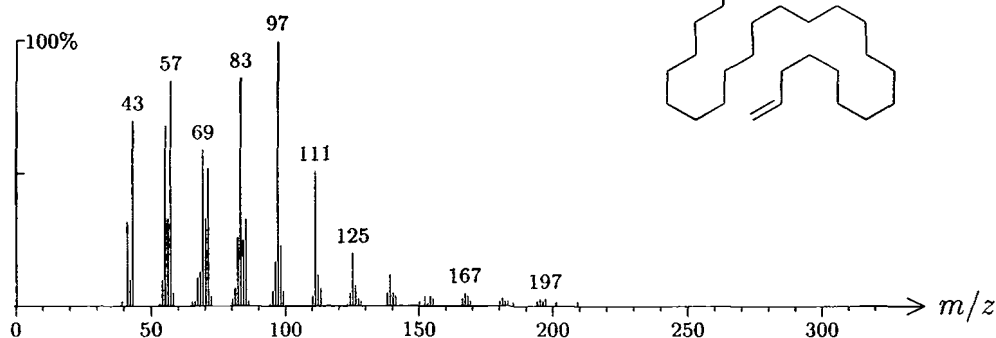
2500 C<sub>25</sub>H<sub>52</sub> 352 1046 000629-99-2  
pentacosane, *n*-



2523 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 306 1372 001857-24-5  
agathadiol

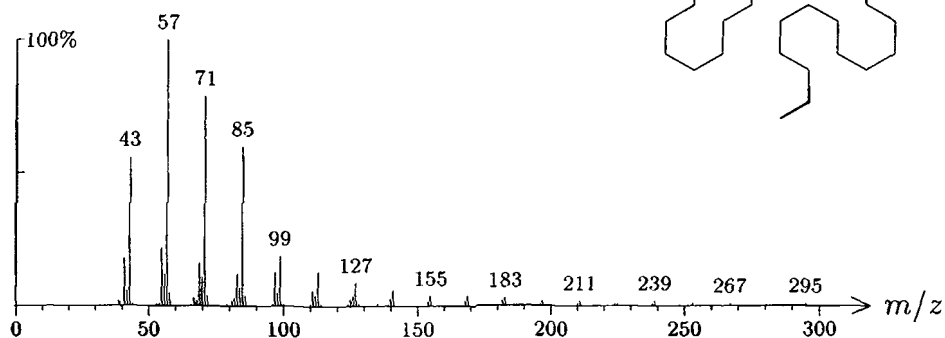


2596 C<sub>26</sub>H<sub>52</sub> 364 1566  
hexacos-1-ene

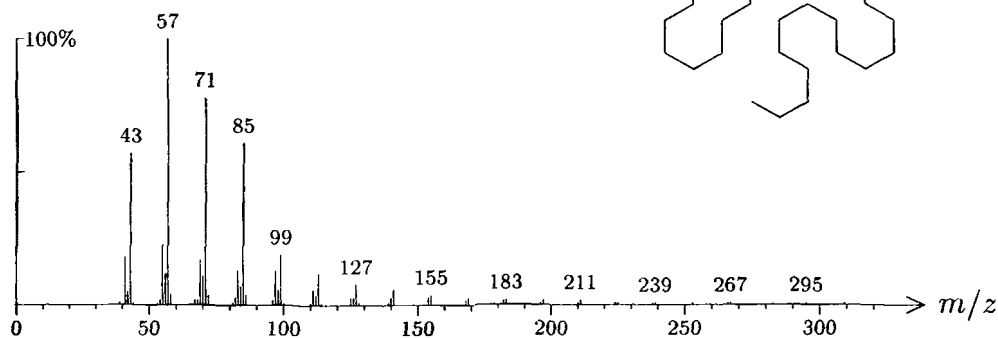




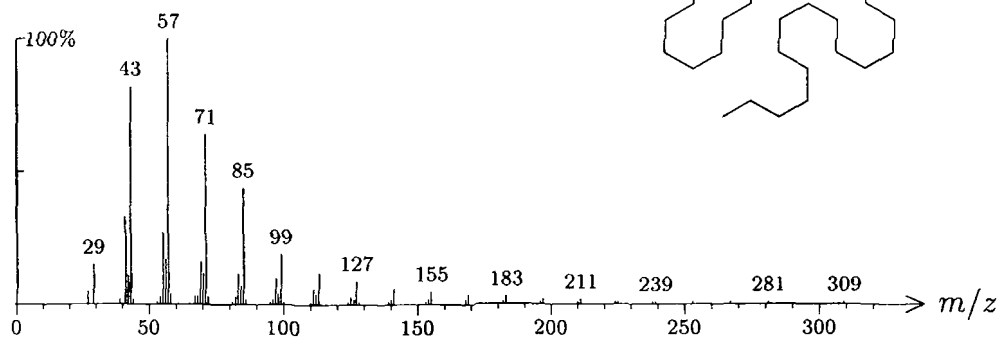
2600 C<sub>26</sub>H<sub>54</sub> 366 1045 000630-01-3  
hexacosane, *n*-



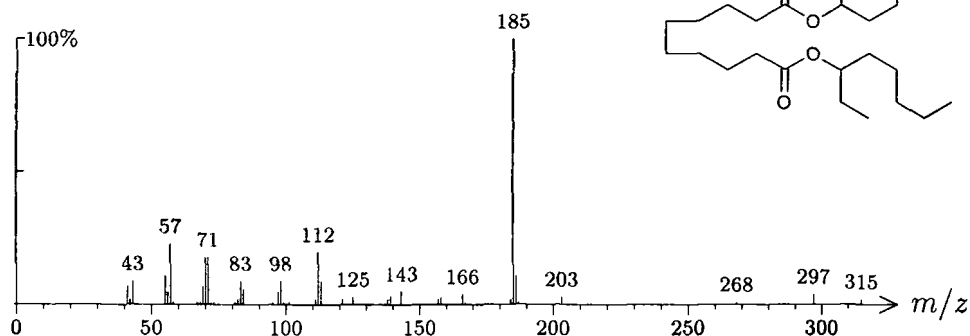
2700 C<sub>27</sub>H<sub>56</sub> 380 1044 000539-49-7  
heptacosane, *n*-



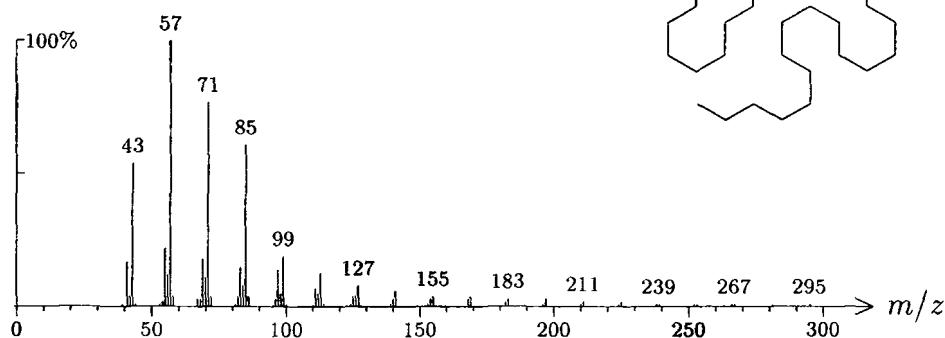
2800 C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> 394 1043 000630-02-4  
octacosane, *n*-



2841 C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> 426 579 000122-62-3  
plasticizer: di-(2-ethylhexyl) sebacinate



2900 C<sub>29</sub>H<sub>60</sub> 408 1042 000630-03-5  
nonacosane, *n*-



# Приложение А

## Определение содержания эфирного масла в лекарственном сырье

Выдержка из Государственной фармакопеи XI издания [122, стр. 290-295]

Определение содержания эфирного масла проводят путём его перегонки с водяным паром из растительного сырья с последующим измерением объёма. Содержание масла выражают в объёмно-весовых процентах в пересчёте на абсолютно сухое сырьё. Масса сырья, степень измельчения, время перегонки, метод и возможные растворители указаны в соответствующей нормативно-технической документации на лекарственное сырьё.

Определение проводят одним из четырёх описанных ниже методов. Сырьё, содержащее эфирное масло, которое при перегонке претерпевает изменения, образует эмульсию, легко загустевает или имеет плотность, близкую к единице, анализируют методами 3 и 4.

### А.1 Метод 1

Для определения эфирного масла используют прибор, изображенный на рисунке А.1. Навеску измельчённого сырья помещают в широкогорлую круглодонную или плоскодонную колбу **А** вместимостью 1000 мл, приливают 300 мл воды и закрывают резиновой пробкой **Б** с обратным шариковым холодильником **В**. В пробке снизу укрепляют металлические крючки, на которых при помощи тонкой проволоки подвешивают градуированный приёмник **Г** так, чтобы конец холодильника находился

над воронкообразным расширением приёмника, не касаясь его.

Приёмник должен свободно помещаться в горле колбы, не касаясь стенок, и отстоять от уровня воды не менее чем на 50 мм. Цена деления градуированной части приёмника 0.025 мл.

Колбу с содержимым нагревают и кипятят в течение времени, указанного в соответствующей нормативно-технической документации на лекарственное растительное сырьё.

Объём масла в градуированной части приёмника замеряют после окончания перегонки и охлаждения прибора до комнатной температуры.

После 6-8 определений холодильник и градуированный приёмник необходимо промыть последовательно ацетоном и водой.

Содержание эфирного масла в объёмно-весовых процентах ( $X$ ) в пересчёте на абсолютно сухое сырьё вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \times 100 \times 100}{m \times (100 - W)}$$

где  $V$  — объём эфирного масла в миллилитрах;  $m$  — масса сырья в граммах;  $W$  — потеря в массе при высушивании сырья в процентах.

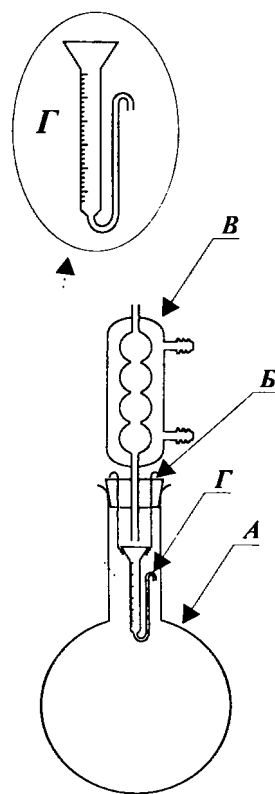


Рис. А.1. Прибор для определения содержания эфирного масла методом 1. **А** — широкогорлая круглодонная или плоскодонная колба; **Б** — резиновая пробка; **В** — обратный шариковый холодильник; **Г** — градуированный приёмник.

## А.2 Метод 2

Для определения эфирного масла используют прибор, изображённый на рис. А.2. Прибор для определения эфирного масла состоит из круглодонной колбы **а** вместимостью 1000 мл, паропроводной изогнутой трубки **б**, холодильника **в**, градуированной трубки приёмника **г**, оканчивающейся внизу спускным краном **д** и сливной трубкой **е**. В верхней части приёмника имеется расширение **жс** с боковой трубкой **з**, которая служит для внесения растворителя эфирного масла в дистиллят и сообщения внутренней части прибора с атмосферой. Колба и паропроводная

трубка соединяются через нормальный шлиф. Градуированная трубка имеет цену деления 0.02 мл. Для заполнения прибора водой используется резиновая трубка *и* с внутренним диаметром 4.5-5 мм, длиной 450 мм и воронка *к* диаметром 30-40 мм.

Перед каждым определением через прибор пропускаю пар в течение 15-20 мин. После 6-8 определений прибор необходимо промыть последовательно ацетоном и водой.

**Примечание.** Допускается применение такого же разборного прибора, у которого паропроводная трубка *б* сочленена с холодильником через нормальный шлиф, а сливная трубка *е* заменена каучуковой.

Навеску измельчённого сырья помещают в колбу, приливают 300 мл вод, колбу соединяют с паропроводной трубкой и заполняют градуированную и сливную трубки через кран при помощи резиновой трубки, оканчивающейся воронкой. Колбу с содержимым нагревают и кипятят с интенсивностью, при которой скорость стекания дистиллята составляет 60-65 капель в 1 мин в течение времени, указанного в соответствующей нормативно-технической документации на лекарственное растительное сырьё.

Через 5 мин после окончания перегонки открывают кран, постепенно спуская дистиллят так, чтобы эфирное масло заняло градуированную часть трубки приёмника, и ещё через 5 мин измеряют объём эфирного масла.

Содержание эфирного масла в объёмно-весовых процентах (*X*) в пересчёте на абсолютно сухое сырьё вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \times 100 \times 100}{m \times (100 - W)}$$

где *V* — объём эфирного масла в миллилитрах; *m* — масса сырья в граммах; *W* — потеря в массе при высушивании сырья в процентах.

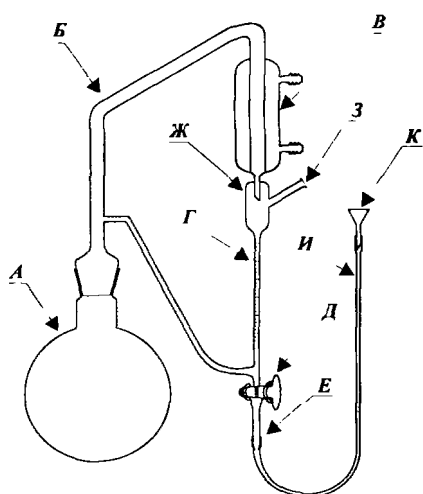


Рис. А.2. Прибор для определения содержания эфирного масла методами 2 и 3. *А* — круглодонная колба; *Б* — паропроводная изогнутая трубка; *В* — холодильник; *Г* — градуированная трубка приёмника; *Д* — спускной кран; *Е* — сливная трубка; *Ж* — расширение; *З* — боковая трубка; *И* — резиновая трубка; *К* — воронка.

## А.3 Метод 3

Для определения эфирного масла методом **3** используют прибор, изображённый на рис. 23. Навеску измельчённого сырья помещают в колбу, приливают 300 мл воды, колбу соединяют с паропроводной трубкой и заполняют градуированную и сливную трубки через кран при помощи резиновой трубки, оканчивающейся воронкой. Затем через боковую трубку при помощи пипетки вливают в приёмник около 0.5 мл декалина и точно измеряют его объём, опуская для этого уровень жидкости в градуированную часть трубки. Далее поступают так, как описано в методе **2**. Содержание эфирного масла в объёмно-весовых процентах ( $X$ ) в пересчёте на абсолютно сухое сырьё вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \times 100 \times 100}{m \times (100 - W)}$$

где  $V$  — объём раствора масла в декалине миллилитрах;  $V_1$  — объём декалина в миллилитрах;  $m$  — масса сырья в граммах;  $W$  — потеря в массе при высушивании сырья в процентах.

## А.4 Метод 4

Для определения эфирного масла методом **4** используют прибор, изображённый на рис. А.3.

Прибор состоит из круглодонной колбы с коротким горлом **а** вместимостью 1000 мл, паропроводной изогнутой трубки **б**, холодильника **в**, отстойника **г** с термометром до 100 °С **д**, ртутный шарик которого находится на уровне отверстия холодильника, градуированной трубки **е** с ценой деления 0.001 мл, спускного крана **ж** и сливной трубки **з**. Для заполнения прибора водой используется резиновая трубка **и** с внутренним диаметром 4.5-5 мм, длиной 450 мм и воронка **к** диаметром 30-40 мм. Перед каждым определением через прибор пропускают пар в течение 15-20 мин. После 6-8 определений прибор последовательно промывают ацетоном и водой.

Навеску измельчённого сырья помещают в колбу, прибавляют необходимое количество воды. Колбу соединяют с паропроводной трубкой и заполняют градуированную и сливную трубки через кран при помощи резиновой трубки, оканчивающейся воронкой, до тех пор, пока в нижней воронкообразной части отстойника не наберётся слой воды высотой 8-12 мм. Во время перегонки этот уровень воды должен оставаться без изменения. Колбу с содержимым нагревают и кипятят в течение времени, указанного в нормативно-технической документации на лекарственное растительное сырьё. Во время перегонки температура в

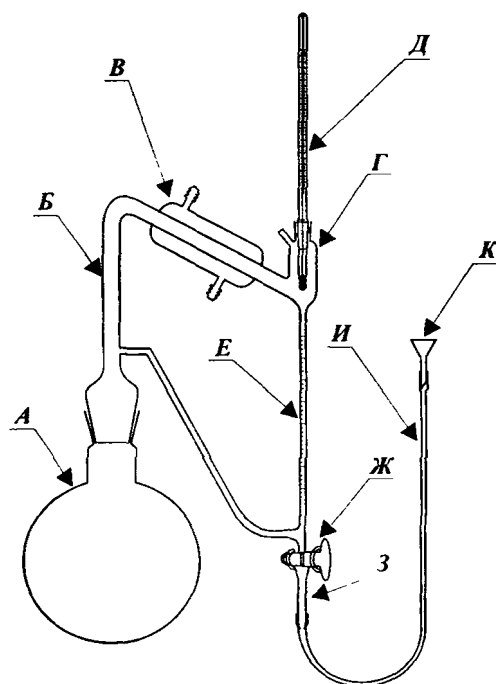


Рис. А.3. Прибор для определения содержания эфирного масла методом 4. *А* — круглодонная колба с коротким горлом; *Б* — паропроводная трубка; *В* — холодильник; *Г* — отстойник; *Д* — термометр; *Е* — градуированная трубка; *Ж* — спускной кран; *З* — сливная трубка; *И* — резиновая трубка; *К* — воронка.

отстойнике не должна превышать 25 °С. Через 5 мин после окончания перегонки открывают кран, постепенно спуская дистиллят так, чтобы эфирное масло заняло градуированную часть трубки. Еще через 5 мин измеряют объём эфирного масла.

Содержание эфирного масла в объёмно-весовых процентах (*X*) в пересчёте на абсолютно сухое сырьё вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \times 100 \times 100}{m \times (100 - W)}$$

где *V* — объём эфирного масла в миллилитрах; *m* — масса сырья в граммах; *W* — потеря в массе при высушивании сырья в процентах.

# Приложение Б

## Определение качества колонки по величине $g$ -фактора

Рекомендации для получения воспроизводимых «отпечатков пальцев» эфирных масел с использованием капиллярной газо-жидкостной хроматографии на неполярной [276] и полярной [274] стационарных фазах.<sup>1</sup>

---

### Б.1 Неполярная фаза

Неполярная фаза — SE-30 (полидиметилсилоксан). Фазы от разных производителей встречаются под названиями: CPSil5, DB1, BP1, AT1, 007-1, HP1, Rtx1.

#### Колонка

Длина колонки — 25–30 м, внутренний диаметр — 0.22–0.25 мм; толщина слоя неподвижной фазы — 0.25 мкм (не следует использовать колонки с толщиной слоя неподвижной фазы более 3 мкм из-за возникновения дополнительных эффектов). Обычно коммерчески доступные колонки поставляются готовыми к использованию, однако следует внимательно инструкцию поставщика относительно условий кондиционирования.

---

<sup>1</sup> Рекомендации сформулированы Подкомитетом эфирных масел Комитета аналитических методов Королевского химического общества Великобритании (Essential Oils Sub-Committee of the Analytical Methods Committee, Analytical Division, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London, UK W1V 0BN)



## Условия газо-хроматографического анализа

Термостаты современных хроматографов обладают высокой точностью контроля температуры. Если есть сомнения или используются старые модели хроматографов, то следует проверить работу термостата с применением точного гермометра. Данная методика подразумевает проведение анализа в режиме линейного программирования температуры. Важно убедиться, что скорость нагрева строго постоянна. Могут использоваться любой из трёх коммерчески доступных газов — водород, гелий, азот. Вместе с тем, важно, чтобы строго выдерживалась линейная скорость газа носителя для работы колонки в режиме оптимальной эффективности. Практически неразличимые результаты получаются при постоянном линейном потоке газа-носителя и при постоянном давлении.

## Подготовка тестовой смеси

Готовят смесь равных по весу количеств *n*-алканов  $C_8 - C_{24}$  с чётным числом атомов углерода и смесь шести соединений — лимонена, линалоола, линалилацетата, ацетофенона, нафталина и коричневого спирта в соотношении 1.00:1.37:1.60:1.40:1.13:1.80 по весу.<sup>2</sup> Тестовую смесь готовят смешиванием 45% смеси *n*-алканов и 55% (по весу) *NC mixture*.<sup>3</sup>

## Тестовая хроматограмма

Тестовая хроматограмма регистрируется при нагревании от 50 до 250 °C со скоростью 4°/мин. Объём вводимого образца, степень его разбавления и величина деления потока подбираются такими, чтобы не было перегрузки колонки.

## Вычисления

После того, как удовлетворительная хроматограмма будет получена, вычисляют относительные индексы удерживания *RRI* компонентов *Голландской смеси* по формуле:

$$RRI = \frac{200 \times (R_{tc} - R_{tn})}{R_{t(n+2)} - R_{tn}} + 100n$$

<sup>2</sup> В англоязычной литературе такая смесь шести соединений получила название *NC mixture* (Netherlands Committee mixture)

<sup>3</sup> Смесь шести стандартных веществ и смеси нормальных алканов встречается под названием *NC-NC mixture*

где  $n$  — количество атомов углерода в первом  $n$ -алкане;  $R_{tc}$  — время удерживания анализируемого соединения;  $R_{tn}$  — время удерживания первого  $n$ -алкана;  $R_{t(n+2)}$  — время удерживания второго  $n$ -алкана.

Для каждого компонента *Голландской смеси* рассчитывают  $X$ -,  $Y$ - и  $Z$ -факторы:

$$Y_i = \frac{(RRI_i \times 0.14) + 2}{MM_i} \quad X_i = Y_i \times K_i \quad Z_i = Y_i \times K_i^2$$

где  $MM_i$  — молекулярная масса компонента,  $K_i$  — коэффициенты, имеющие значения: 1.0584 (лимонен), 1.3350 (ацетофенон), 1.0218 (линалоол), 1.3361 (нафталин), 0.8797 (линалилацетат), 1.4993 (коричный спирт).

Далее вычисляют  $g$ -фактор колонки по формуле:

$$g = f_2 \sum_{i=1}^6 X_i - f_1 \sum_{i=1}^6 Y_i - f_3 \sum_{i=1}^6 Z_i$$

где  $f_1 = 1.07977$ ,  $f_2 = 2.88734$ ,  $f_3 = 1.49758$

## Результаты

Параметры хроматографической системы могут считаться удовлетворительными, если  $g$ -фактор колонки лежит в интервале  $1.000 \pm 0.005$ , а значения  $RRI$  составляют 1018–1028 для лимонена, 1030–1044 для ацетофенона, 1082–1090 для линалоола, 1151–1175 для нафталина, 1240–1244 для линалилацетата и 1271–1283 для коричневого спирта.

## Б.2 Полярная фаза

Полярная фаза — Carbowax 20M (полиэтиленгликоль). Порядок проведения работ и вычислений точно такой же, как и для неполярной фазы (см. выше), исключая режим программирования температуры, который для полиэтиленгликоля составляет 75–225 °C (2°/мин).

Параметры хроматографической системы могут считаться удовлетворительными, если  $g$ -фактор колонки лежит в интервале 1.272–1.279, а значения  $RRI$  составляют 1205–1215 для лимонена, 1535–1545 для линалоола, 1555–1565 для линалилацетата, 1645–1660 для ацетофенона, 1735–1755 для нафталина и 2250–2275 для коричневого спирта.

# Приложение В

## Получение силиловых эфиров

### В.1 Триметилсилиловые эфиры

#### Получение триметилсилиловых эфиров в системе гексаметилдисилазан – триметилхлорсилан – пиридин

По-видимому, наиболее популярным реагентом для получения триметилсилиловых эфиров до сих пор является смесь гексаметилдисилазана, триметилхлорсилана и пиридина.<sup>1</sup> Описано несколько вариантов проведения реакции.

1. Раствор анализируемых соединений (1 мг) в смеси пиридина (50 мкл), гексаметилдисилазана (15 мкл) и триметилхлорсилана (5 мкл) встряхивают 30 сек. и оставляют на 5 мин. После этого реакционная смесь готова к газо-хроматографическому анализу. Для сохранения производных смесь упаривают в вакууме досуха, продукты экстрагируют гексаном (500 мкл), гексановый экстракт промывают водой (100 мкл), высушивают безводным сульфатом натрия и вновь упаривают до суха. В таком состоянии производные могут храниться при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  достаточно долго.
2. Смесь стеринов смешивают с реагентом «Tri-Sil®» (100 мкл), плотно закрывают реакционный сосуд, погружают его на 2 мин в ультразвуковую ванну, после этого взбалтывают, нагревают до  $60^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 45 мин. Растворитель удаляют в токе азота, остаток растворяют в 200 мкл гексана, выдерживают 2 мин в ультразвуковой ванне, взбалтывают и центрифугируют 3 мин. Гексановый раствор, освобожденный от твердых частиц,

---

<sup>1</sup> В продажу поступают готовые смеси для силилирования, например, реагенты «Sil-prep®», «Hydrox-Sil®» и «Tri-Sil®», представляющие собой смесь гексаметилдисилазана, триметилхлорсилана и пиридина в соотношении 3 : 1 : 9.

используют для анализов методом ГЖХ или ГЖХ-МС. Сосуды с полученными триметилсилильными производными хранят для проведения повторных анализов при  $-20^{\circ}\text{C}$  не более 3 дней [511].

3. К анализируемому образцу (до 10 мг) добавляют реагент «Sil-rgrer®» (100 мкл), полученную смесь нагревают до  $55^{\circ}\text{C}$  и выдерживают 30 мин. Растворитель удаляют в токе газообразного азота при  $55^{\circ}\text{C}$ , остаток растворяют в гексане (100 мкл) и полученный раствор используют для анализа [512].

### Получение триметилсилиловых эфиров при действии *N, O*-бис-(триметилсилил)-трифторацетамида

1. Раствор анализируемого образца ( $<100$  мкг) в 100 мкл апротонного растворителя (хлористый метилен, диэтиловый эфир, гексан и т.п.) помещают в стеклянный сосуд и прибавляют *N, O*-бис-(триметилсилил)-трифторацетамид (25 мкл) и безводный пиридин (10 мкл). Сосуд плотно закрывают крышкой и нагревают 20 мин при  $65^{\circ}\text{C}$ . После охлаждения до комнатной температуры образец готов для ввода в газовый хроматограф.

При выполнении пробоподготовки необходимо помнить, что:

- *N, O*-бис-(триметилсилил)-трифторацетамид реагирует медленно с пространственно затрудненными гидроксильными группами, в том числе — с третичными и с некоторыми затрудненными вторичными гидроксильными группами в стеринах; добавка пиридина значительно ускоряет силилирование этих групп;
  - *N, O*-бис-(триметилсилил)-трифторацетамид представляет собой едкую, ядовитую, дурно пахнущую жидкость;
  - при нагревании в ходе пробоподготовки закрытые сосуды иногда разрываются, поэтому необходимо принять соответствующие меры предосторожности;
  - *N, O*-бис-(триметилсилил)-трифторацетамид очень быстро разъедает металлические иглы и поршни шприцов, поэтому после каждого использования требуется тщательно промывать шприцы сначала метанолом, затем хлористым метилом.
2. Силилирование стеринах смесью триметилхлорсилана и *N, O*-бис-(триметилсилил)-трифторацетамида (1 : 99 по объёму) можно проводить либо при  $60^{\circ}\text{C}$  (силилирование завершается за 30 мин), ли-

бо при комнатной температуре (реакция заканчивается в течение ночи) [244].

3. Анализируемый образец (около 17 мг) растворяют в *N,O*-бис-(триметилсилил)-трифторацетамиде (1 мл), раствор выдерживают 20 мин при 90 °С, охлаждают и разбавляют гексаном (2 мл). Полученный раствор используют для анализа [513].
4. Триметилсилильные производные получают, выдерживая анализируемые вещества в смеси *N,O*-бис-(триметилсилил)-трифторацетамида и триметилхлорсилана (2 : 1 по объёму) при 60 °С в течение 2 часов [514].

### Получение триметилсилиловых эфиров по реакции с 1-триметилсилилимидазолом

Раствор анализируемых веществ в *трет*-бутилметилом эфире обрабатывают 1-триметилсилилимидазолом [515].

### Получение триметилсилиловых эфиров с добавкой внутреннего стандарта

При проведении количественного анализа внутренний стандарт вводят *до проведения* силилирования: к анализируемому образцу (30 мг) добавляют внутренний стандарт (50 мкл раствора холестерина концентрации 10 мг/мл) и следом — 2 мл гексаметилдисилазана, 2 мл пиридина и 0.175 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживают 1 час при 60 °С [516].

## В.2 *трет*-Бутилдиметилсилиловые эфиры

- Анализируемый образец помещают на дно тонкой стеклянной трубки (2 × 60 мм), прибавляют раствор имидазола в сухом *N,N*-диметилформамиде (50 мкл, 2М) и раствор *трет*-бутилдиметилхлорсилана в сухом *N,N*-диметилформамиде (50 мкл, 2М), трубку запаивают и нагревают 1 час при 100 °С. Продукты реакции помещают в верхнюю часть колонки (5 × 30 мм), заполненной Сефадексом LH20, пропитанным смесью гептана и этилацетата (3:1). Продукты реакции элюируют такой же смесью гептана и этилацетата (4 мл), элюат упаривают досуха [517].
- Силилирующий реагент получают смешением *трет*-бутилдиметилхлорсилана (1 ммоль), имидазола (2 ммол) и диметилформа-

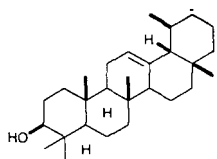
мида (10 мл). Смесь силилирующего реагента (50 мкл) и анализируемой смеси ( $<1$  мг) нагревают 30 мин при  $60^{\circ}\text{C}$ , быстро охлаждают, добавляют гексан (500 мкл), полученную смесь промывают водой ( $3 \times 100$  мкл), органическую фазу высушивают безводным сульфатом натрия, фильтруют или декантируют и упаривают досуха в токе азота.

# Приложение Г

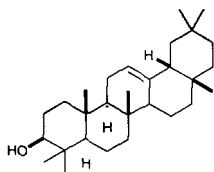
## Параметры удерживания и масс-спектры растительных тритерпеноидов

Все значения относительных времен удерживания (RRT), приведённые в таблицах Г.1 на с. 797 и Г.2 на с. 799, для удобства сравнения с данными из разных источников пересчитаны относительно  $\beta$ -ситостерина (в оригинальных работах значения RRT приведены относительно других веществ).

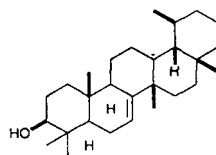
В таблицах Г.1 и Г.2 приведены параметры для следующих соединений:



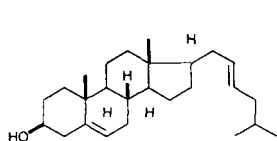
$\alpha$ -амирин  
 $\alpha$ -amyrin



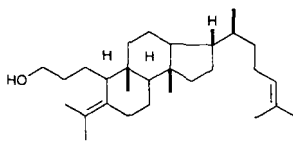
$\beta$ -амирин  
 $\beta$ -amyrin



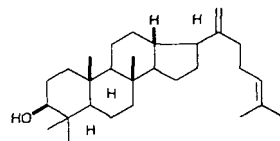
бауренин  
baurenin



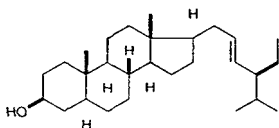
броссикастерин  
brassicasterol



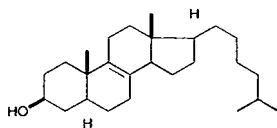
гелианол  
helianol



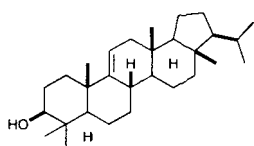
даммарадиенол  
dammaradienol



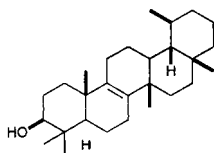
5,6-дигидростигмастерин  
5,6-dihydrostigmasterol



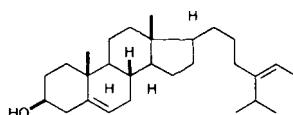
4α,14α-диметилхолест-8-ен-3-ол  
4α,14α-dimethylcholest-8-en-3-ol



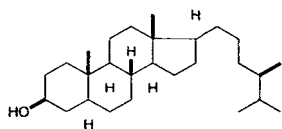
изоарборинин  
isoarborinol



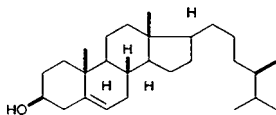
изобауеренин  
isobauerenol



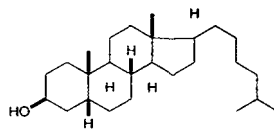
изофукостерин  
isofucosterol



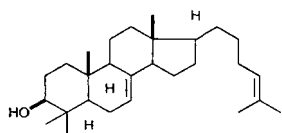
кампестанол  
campestanol



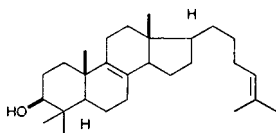
кампестерин  
campesterol



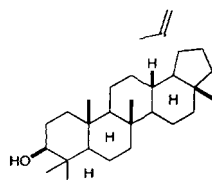
копростанол  
coprostanol



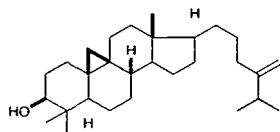
ланост-7-ен-3-ол  
lanost-7-en-3-ol



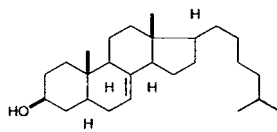
ланостерин  
lanosterol



лупеол  
lupeol

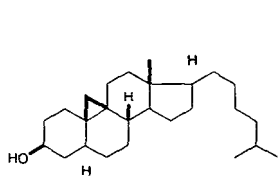


24-метиленициклоартанол  
24-methylenecycloartanol

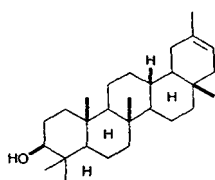


4α-метилхолест-7-ен-3-ол  
4α-methylcholest-7-en-3-ol

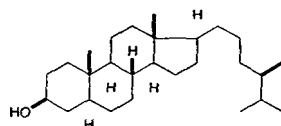




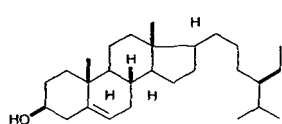
31-нор-циклоартанол  
31-nor-cycloartanol



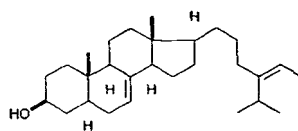
псевдотаракастерин  
pseudotaraxasterol



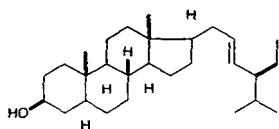
ситостанол  
sitostanol



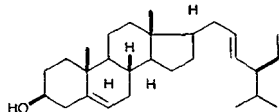
$\beta$ -ситостерин  
 $\beta$ -sitosterol



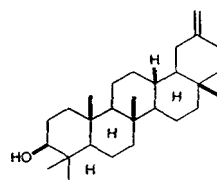
стигма-7,24(24<sup>1</sup>)-диен-3 $\beta$ -ол  
stigmasta-7,24(24<sup>1</sup>)-dien-3 $\beta$ -ol



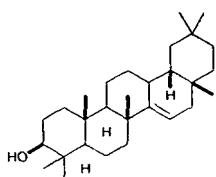
стигмастанол  
stigmastanol



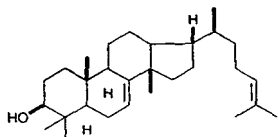
стигмастерин  
stigmasterol



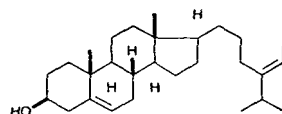
таракастерин  
taraxasterol



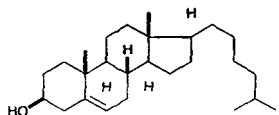
тараксерол  
taraxerol



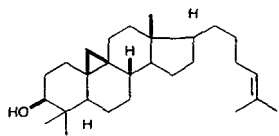
тирукалла-7,24-диенол  
tirucalla-7,24-dienol



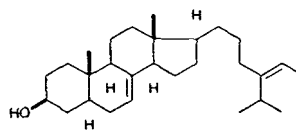
фукостерин  
fucosterol



холестерин  
cholesterol



циклоартенол  
cycloartenol



цитрастадиенол  
citrastadienol

Таблица Г.1: Относительные времена удерживания (RRT) фитостеринов, тритерпеновых спиртов и их *O*-ацильных производных, масс-спектры *O*-ацильных производных

RRT*						
	ОН			ОAc		
	SAC-5†	DB-17‡	DB-5§	DB-17‡	DB-1¶	m/z (%), EI 70 ev
5- $\alpha$ -холестан	0.67		0.73		0.34	
копростанол	0.79					
холестерин	0.83				0.67	
4 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -диметилхолест-8-ен-3-ол					0.77	456 (13), 442 (33), 441 (86), 397 (3), 382 (17), 381 (92), 327 (17), 301 (5), 287 (18), 273 (23), 242 (20), 229 (28), 227 (33), 215 (39), 201 (44), 173 (44), 161 (55), 159 (67), 121 (68), 119 (81), 105 (95), 95 (100), 69 (76) [468]
4 $\alpha$ -метилхолест-7-ен-3-ол					0.830	442 (77), 427 (16), 382 (10), 367 (20), 329 (8), 287 (11), 270 (21), 269 (100), 243 (31), 227 (68), 187 (13), 173 (23), 161 (41), 147 (33), 119 (33), 105 (66), 95 (78) [468]
брассикастерин	0.87					
кампестерин	0.91		0.94		0.833	
кампестанол			0.95			
31-нор-циклоартанол					0.86	456 (2), 442 (5), 397 (8), 396 (32), 381 (43), 343 (6), 341 (11), 288 (11), 283 (25), 227 (11), 207 (17), 189 (24), 175 (41), 147 (44), 133 (44), 121 (50), 109 (55), 107 (72), 95 (100) [468]
5,6-дигидростигмастерин					0.91	456 (57), 441 (6), 353 (49), 344 (49), 329 (17), 315 (60), 302 (16), 269 (15), 257 (100), 229 (8), 215 (23), 163 (33), 123 (50) [468]
ланост-7-ен-3-ол					0.97	470 (10), 456 (20), 455 (60), 412 (7), 397 (7), 396 (31), 395 (100), 370 (8), 341 (5), 327 (4), 289 (9), 273 (10), 229 (22), 207 (14), 175 (20), 161 (20), 147 (18), 124 (17) [468]

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Г.1)

	ОН			ОАс		m/z (%), EI 70 ev
	SAC-5†	DB-17‡	DB-5§	DB-17‡	DB-1¶	
циклоартанол					0.99	470 (10), 455 (43), 395 (74), 341 (3), 301 (4), 255 (7), 95 (100) [468]
стигмастерин	0.95		0.96		0.89	
стигмастанол			0.97		1.02	
$\beta$ -ситостерин	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
ситостанол			1.01			
гелианол		1.44		1.32		
тараксерол		1.82		1.65		
даммарадиенол		1.84		1.66		
$\beta$ -амирин		1.88		1.70		
циклоартенол		2.08		1.82		
тирукалла-7,24-диенол		2.10		1.89		
$\alpha$ -амирин		2.14		1.92		
лупеол		2.23		2.00	1.06	468 (23), 453 (13), 408 (79) 393 (11), 357 (10), 341 (6), 297 (8), 249 (15), 218 (100), 203 (45), 189 (82) [468]
24-метиленициклоартанол		2.23		2.00	1.21	482 (9), 422 (32), 407 (43), 379 (40), 353 (17), 300 (28), 297 (20), 285 (15), 203 (41), 147 (61), 95 (100) [468]
псевдотараксастерин		2.76		2.48		
тараксастерин		2.88		2.58		

Примечания: \* Значения относительных времен удерживания (RRT = Relative Retention Times) для удобства сравнения с данными из разных источников пересчитаны относительно  $\beta$ -ситостерина (в оригинальных работах значения RRT приведены относительно разных веществ); † Колонка: 30 м × 0.25 мм (кварц); фаза: 0.25 мкм SAC-5 (Supelco); температурный режим: 105 °C (3 мин) – 20 °C/мин до 275 °C – 15 мин при 275 °C [465]; ‡ Колонка: 30 м × 0.3 мм (кварц); фаза: DB-17; температурный режим: 275 °C [469]; § Стеклоанная капиллярная колонка длиной 50 м; фаза: 0.25 мкм DB-5; температурный режим: 220 °C (1 мин) – 8 °C/мин до 320 °C – 16 мин при 320 °C [518]; ¶ Колонка: 15 м × 0.25 мм; фаза: 0.25 мкм DB-1; температурный режим: 170 °C (1 мин) – 25 °C/мин до 270 °C – 2 °C/мин до 290 °C [468].

Таблица Г.2: Относительные времена удерживания (RRT) и масс-спектры *O*-триметилсилильных производных фитостерина и три-терпеновых спиртов

	RRT*						m/z (%), EI 70 ev
	OV-17†	CpSil5‡	DB-1701††	CPSil5CP§	DB-1701¶	NB-17††	
5-α-холестан			0.44				
холестерин	0.74	0.80	0.71	0.79		0.80	460 (3), 459 (4), 458 (10), 369 (5), 368 (19), 353 (8), 330 (6), 329 (26), 328 (6), 129 (100) [519]
брасикастерин	0.80	0.84	0.77			0.85	471 (3), 470 (2), 455 (1), 380 (8), 255 (13), 129 (60), 125 (49), 69 (100) [519]
кампестерин	0.88	0.91	0.86	0.891		0.91	474 (1), 473 (3), 472 (8), 383 (7), 382 (22), 367 (7), 344 (7), 343 (22), 342 (5), 129 (100) [519]
					0.89		472 (59), 457 (11), 382 (90), 367 (35), 343 (96), 281 (5), 261 (9), 255 (11), 213 (9), 129 (100) [514]
кампестанол			0.87	0.894			474 (75), 459 (85), 417 (25), 384 (40), 369 (55), 306 (40), 276 (20), 215 (100), 75 (90)
стигмастерин	0.92	0.94	0.90	0.94		0.92	486 (2), 485 (5), 484 (7), 394 (8), 351 (5), 255 (15), 129 (76), 73 (100) [519]
ланостерин				0.99			498 (40), 483 (30), 393 (100), 311 (7), 109 (40), 69 (55)
β-ситостерин	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	488 (1), 487 (10), 486 (7), 471 (5), 397 (5), 396 (20), 381 (11), 357 (23), 255 (8), 129 (100) [519]
					1.00		486 (70), 471 (15), 396 (97), 381 (30), 357 (100), 255 (13), 228 (2), 213 (9), 129 (91) [514]
фукостерин				1.01			
ситостанол			1.02	1.02	1.01		488 (93), 473 (53), 431 (9), 398 (24), 383 (24), 357 (11), 305 (22), 290 (8), 230 (19), 215 (60), 75 (100) [514]

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Г.1)

	OV-17†	CpSil5‡	DB-1701††	CPSil5CP§	DB-1701¶	NB-17††	m/z (%), EI 70 ev
изофукостерин			1.05		1.02	1.06	484 (17), 469 (5), 394 (4), 386 (100), 371 (10), 355 (7), 343 (7), 296 (49), 281 (22), 257 (18), 255 (7), 227 (5), 213 (7), 211 (5), 129 (43) [514]
изобауеренин	1.04	1.05					500 (2), 499 (8), 498 (15), 483 (5), 394 (8), 393 (17), 320 (8), 319 (27), 241 (14), 231 (5), 230 (17), 229 (100) [519]
циклоартенол					1.08		498 (10), 483 (12), 408 (100), 393 (48), 365 (37), 339 (34), 297 (4), 286 (18), 271 (8), 203 (17), 69 (82) [514]
стигма-7,24(24 <sup>1</sup> )-диен-3 $\beta$ -ол					1.10		484 (5), 469 (7), 386 (100), 371 (2), 343 (76), 296 (3), 281 (5), 255 (13), 253 (7), 229 (5), 213 (8) [514]
24-метилциклоартанол					1.15		512 (4), 497 (7), 422 (100), 407 (38), 379 (28), 353 (13), 339 (2), 323 (2), 300 (14), 297 (7), 286 (4), 255 (3), 217 (10), 203 (18) [514]
цитростадиенол					1.21		498 (7), 483 (7), 400 (100), 393 (3), 385 (3), 357 (69), 310 (6), 295 (2), 267 (7), 269 (14), 241 (3), 227 (10) [514]
изоарборинин	1.26	1.21					500 (3), 498 (7), 483 (5), 394 (7), 393 (25), 320 (8), 319 (17), 241 (9), 230 (17), 229 (100) [519]
бауеренин		1.23					468 (7), 302 (7), 301 (9), 289 (15), 283 (5), 282 (7), 244 (7), 230 (9), 229 (48), 213 (11), 205 (34), 43 (100) [519]
бетулин						1.27	586 (2), 496 (40), 483 (35), 393 (40), 293 (10), 279 (20), 203 (100), 189 (95), 73 (100)

Примечания: \* Значения относительных времен удерживания (RRT = Relative Retention Times) для удобства сравнения с данными из разных источников пересчитаны относительно  $\beta$ -ситостерина (в оригинальных работах значения RRT приведены относительно разных веществ); † Стеклонная набивная колонка 1.5 м  $\times$  2 мм, Chromosorb W-HP (100-120 mesh), 4% OV-17, температура 240–280 °C (2°/мин) [519]; ‡ Капиллярная колонка CpSil5 30 м  $\times$  0.5 мм, температура 250–310 °C (4°/мин) [519]; †† Капиллярная колонка: 30 м  $\times$  0.25 мм (кварц); фаза: 0.25 мкм DB-1701; температурный режим: 250 °C (5 мин) – 1 °C/мин до 268 °C – 27 мин при 268 °C [511]; § Капиллярная колонка: 25 м  $\times$  0.22 мм (кварц); фаза: CP-Sil-5 CB (100% диметилполисилоксан); температурный режим: 100 °C (2 мин) – 35 °C/мин до 278 °C [512]; ¶ Капиллярная колонка: 30 м  $\times$  0.25 мм, 0.25 мкм DB-1701, температура 230–275 °C (1°/мин), 30 мин при 275 °C [514]; †† Капиллярная колонка: 25 м  $\times$  0.32 мм; фаза: 0.25 мкм NB-17 (50% фенил-50%-метилполисилоксан); температурный режим: 70 °C (1 мин) – 60 °C/мин до 245 °C – 245 °C (1 мин) – 3 °C/мин до 275 °C – 275 °C (10 мин) [244].

# Приложение Д

## Параметры разделения энантиомеров летучих веществ растений

В данном разделе приведены условия и параметры разделения энантиомеров летучих веществ растительного происхождения, которые сгруппированы в таблицы в соответствии с природой компонентов: монотерпеноиды (таблица Д.1), сесквитерпеноиды (таблица Д.2), дитерпеноиды (таблица Д.3) и вещества нетерпеновой природы (таблица Д.4).

В таблицах в целях сокращения места и облегчения работы используются сокращённые обозначения хиральных циклодекстриновых селекторов, которые были использованы в составе стационарных фаз: указана природа исходного циклодекстрина ( $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -), а также положение и характер заместителей в молекуле модифицированного циклодекстрина (принятые сокращения для заместителей: Ac – ацетил, AcF трифторацетил, Bu бутил, But бутирил, Et этил, Me метил, Pe пентил, TBS *трет*-бутилдиметилсилил. Так, например, запись  $\beta$ -(2,6-Me-3-Pe) обозначает, что стационарная фаза для *энантио*-ГЖХ получена на основе гентакис-(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-пентил)- $\beta$ -циклодекстрина.

Запись температурного режима в виде:

$$60^{\circ}(18)-120^{\circ}(1^{\circ})(10)-200^{\circ}(10^{\circ})(5)$$

следует читать так: 18 мин при 60 °С с последующим подъёмом температуры до 120 °С со скоростью 1°/мин, выдержка 10 мин при 120 °С, подъём температуры до 200 °С со скоростью 10°/мин и выдержка 5 мин при 200 °С.

Для многих пар энантиомеров приведены факторы разделения  $\alpha$  и указан энантиомер, элюирующийся первым.

Таблица Д.1: Разделение энантиомеров монотерпеноидов.

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра
борнеол	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	80°	1.032	[449]
борнеол (трифторацетат)	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)	90°		[369]
борнеол, изо-				[520]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	90°	1.038	[449]
борнеол, изо- (трифторацетат)	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)	90°		[369]
вербенон	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)	60°(2)-200°(4°)		[521]
витиспиран	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	60°(25)-240°(1.5°)	(2R5R)	[522]
витиспиран	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	60°(25)-240°(1.5°)	(2R5S)	[522]
дилл-эфир	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	60-200°(2.5°)	1.014	(3R, 3aR, 7aS) [523]
дилл-эфир, цис-	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	60-200°(2.5°)	1.018	(3S, 3aR, 7aS) [523]
камфен	$\beta$ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.074	[524]
	$\beta$ -(2,3-Pe-6-Me)	70°-220°(6°)	1.04	[307]
	$\beta$ -(2,6-Pe-3-Me)	60°		[525]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.000	[524]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.000	[524]
	0.162 M $\alpha^*$	70°	2.31	(-) [356]
камфоленаль, $\alpha$ -	$\beta$ -(2,3,6-Me)	110°		(R) [317]
камфора	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)	100°-160°(2°)		(+) [369]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	100°	1.054	(S) [449]
	Lipodex E			[525]
	Lipodex E ( $\gamma$ -(2,6-Pe-3-But))	50°(2)-100°(1°)		(1R)-(+) [305]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(18)-120°(1°)-200°(10°)		(1S) [526]

(продолжение следует)

## (продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	t °C	α		Лит-ра
карвеол, транс- карвеол, цис- карвон	β-(2,3-Et-6-TBS)	60°(10)-120°(3°)		(-)	[306]
	γ-(2,3-Pe-6-Me)	50°(1.5)-110°(2°)(8)-200°(20°)(6)	1.014	(+)	[527]
	γ-(2,3-Pe-6-Me)	50°(1.5)-110°(2°)(8)-200°(20°)(6)	1.022	(-)	[527]
	0.162 M α*	70°		(+)	[356]
	β-(2,3-Ac-6-TBS)	110°	1.05	(R)--(-)	[449]
	α-(2,3,6-Pe)	100°		(-)	[525]
	β-(2,3-Me-6-TBS)	100°	1.018	(+)	[383]
	β-(2,3-Ac-6-TBS)	100°	1.065	(-)	[383]
карен, 3-	γ-(2,3-Pe-6-Me)	50°(1.5)-110°(2°)(8)-200°(20°)(6)	1.015	(+)	[527]
	β-(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.040	(+)	[524]
	β-(2,3-Pe-6-Me)	70°-220°(6°)	1.03	(+)	[307]
	γ-(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.000		[524]
	γ-(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.388	(+)	[524]
	β-(2,6-Pe-3-AcF)			(-)	[340]
	β-(2,3-Ac-6-TBS)	60°(18)-120°(1°)-200°(10°)		(R)	[526]
	β-(2,3-Ac-6-TBS)	80°	1.022	(R)	[449]
лимонен	β-(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.026	(-)	[524]
	β-(2,3-Pe-6-Me)	70°-220°(6°)	1.01	(-)	[307]
	β-(2,6-Pe-3-Me)	60°		(-)	[525]
	β-(2,3-Et-6-TBS)	45°(6)-180°(2.0°)		(-)	[528]
	γ-(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.261	(+)	[524]
	γ-(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.180	(+)	[524]
	γ-(2,3-Pe-6-Me)	55°		(+)	[529]
	β-циклодекстрин	40°(8)-200°(2°)		(-)	[82]

(продолжение следует)



(продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра	
лимонен-1,2-эпоксид, <i>транс</i> - лимонен-1,2-эпоксид, <i>цис</i> - линалилацетат	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(-)	[340]	
	$\gamma$ -(2,3,6-Me)	50°	1.03	(+)	[530]
	0.162 M $\alpha^*$	70°		(+)	[356]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	50°(1.5)-110°(2°)(8)-200°(20°)(6)	1.044	(+)	[527]
	$\gamma$ -(2,3,6-Me)	50°	1.01		[530]
	$\gamma$ -(2,3,6-Me)	50°	1.04	-	[530]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(18)-120°(1°)-200°(10°)		(R)	[526]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	80°	1.021	(R)	[449]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(18)-120°(1°)-200°(10°)		(R)	[526]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	80°	1.08	(R)-(-)	[449]
линалоол	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(20)-120°(1.3°)		(R)-(-)	[308]
	$\beta$ -(2,3-Et-6-TBS)	45°(6)-180°(2.0°)		-	[528]
	$\beta$ -(2,3,6-Pe)	80°			[525]
	0.162 M $\alpha^*$	70°	1.000		[356]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)				[340]
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	60°(25)-200°(2°)		(3R)	[531]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(30)-200°(2°)	1.000		[531]
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	60°(25)-200°(2°)		(3R, 6S)	[531]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(30)-200°(2°)		(3R, 6S)	[531]
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	60°(25)-200°(2°)		(3R, 6R)	[531]
(E)-3,7-диметиллокта-1,6-диен-3,8-диол	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(30)-200°(2°)		(3S, 6S)	[531]
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	60°(25)-200°(2°)	1.000		[531]
(Z)-3,7-диметиллокта-2,7-диен-1,6-диол	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(30)-200°(2°)		(6S)	[531]
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	60°(25)-200°(2°)		(3R)	[531]

(продолжение следует)

## (продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра
(E)-3,7-диметил окта-2,7-диен-1,6-диол	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(30)-200°(2°)	1.000	[531]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(25)-200°(2°)	(3R)	[531]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(30)-200°(2°)	1.000	[531]
линалоол оксид, пирано-транс-	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(2S)	[342]
	$\beta$ -(2,3,6-Et)		(2S)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)		(2S)	[342]
линалоол оксид, пирано-цис-	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(2S)	[342]
	$\beta$ -(2,3,6-Et)		(2S)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)		(2S)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)		(2S)	[342]
линалоол оксид, фурано-транс-	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3,6-Et)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Рс-6-Me)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)		(2S)	[342]
линалоол оксид, фурано-цис-	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3,6-Et)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Рс-6-Me)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)		(2R)	[342]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)		(S)	[288]
мент-1-ен-8-тиол, пара-	$\beta$ -(2,3,6-Me)	110°	(1R, 4R)	[532]
мент-3-он, транс-8-меркапто-пара-	$\gamma$ -(2,3-Ас-6-TBS)	80°-125°(1.5°)(40)-190°(3°)	(1R, 4R)	[533]

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра	
мент-3-он, <i>цис</i> -8-меркапто- <i>пара</i> -	$\beta$ -(2,3,6-Me)	110°	(1 <i>R</i> , 4 <i>S</i> )	[532]	
мент-3-он, <i>цис</i> -8-меркапто- <i>пара</i> -	$\gamma$ -(2,3-Ac-6-TBS)	80°-125°(1.5°)(40)-190°(3°)	(1 <i>S</i> , 4 <i>R</i> )	[533]	
мент-3-он, <i>транс</i> -8-ацилмеркапто- <i>пара</i> -	$\gamma$ -(2,3-Ac-6-TBS)	80°-125°(1.5°)(40)-190°(3°)	(1 <i>R</i> , 4 <i>R</i> )	[533]	
мент-3-он, <i>цис</i> -8-ацилмеркапто- <i>пара</i> -	$\gamma$ -(2,3-Ac-6-TBS)	80°-125°(1.5°)(40)-190°(3°)	(1 <i>R</i> , 4 <i>R</i> )	[533]	
ментилацетат	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	85°		[529]	
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	90°	1.035	[449]	
	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(-)	[340]	
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19)-70°(20°)(15)-210°(1.5°)	(-)	[534]	
ментол	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	75°(15)-150°(2°)	(+)	[529]	
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	90°	1.048	[449]	
	0.162 M $\alpha^*$	70°	1.000	[356]	
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19)-70°(20°)(15)-210°(1.5°)		[534]	
ментол, изо-	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	100°	1.043	[449]	
ментол, нео-	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19)-70°(20°)(15)-210°(1.5°)	(+)	[534]	
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	100°	1.039	[449]	
	0.162 M $\alpha^*$	70°	1.000	[356]	
ментол, нео-изо-	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19)-70°(20°)(15)-210°(1.5°)	(-)	[534]	
ментон	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	75°(15)-150°(2°)	(+)	[529]	
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	75°	1.073	[449]	
	0.162 M $\alpha^*$	70°	1.10	(+)	[356]
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19)-70°(20°)(15)-210°(1.5°)	(-)	[534]	
	Chirasil- $\gamma$ -dex**	80°	1.088-1.164	(2 <i>R</i> , 5 <i>S</i> )-(+) [378]	
	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)		(+)	[340]	
	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)	100°-160°(2°)	(+)	[369]	

(продолжение следует)

## (продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра
ментон, изо-	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-AcF)		(+)	[340]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)		1.000	[340]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	75°(15)-150°(2°)		[529]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	75°	1.059	[449]
	0.162 M $\alpha^*$	70°	.21	[356]
	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)			[340]
	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)	100°-160°(2°)		[369]
	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-AcF)		1.000	[340]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(+)	[340]
	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	47(19)-70(20°)(15)-210(1.5°)	(+)	[534]
ментофуран	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(R)	[342]
метилцитронеллат	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(13)-85°(0.4°)	(R)-(+)	[308]
минтлактон	$\beta$ -(2,6-Pe-3-AcF)		(6R7aR)-(-	[340]
минтлактон, дегидро-	$\beta$ -(2,6-Pe-3-AcF)		(S)-(-	[340]
миртеналь	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)	120°	(+)	[525]
миртенол (трифторацетат)	$\beta$ -(2,6-Pe-3-Me)	100°	(-)	[525]
неролоксид			(R)	[342]
пинан, <i>цис</i> -	$\beta$ -циклодекстрин	40°(8)-200°(2°)	-)	[82]
пинан, <i>транс</i> -	Chirasil- $\gamma$ -dex**	26°	1.018-1.044 (1R)-(+)	[378]
пинен, $\alpha$ -	$\beta$ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.054	[524]
	Chirasil- $\gamma$ -dex**	26°	1.032-1.068 (1R)-(+)	[378]
	$\beta$ -(2,3-Pe-6-Me)	70°-220°(6°)	1.04 (-)	[307]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.053 (+)	[524]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.000	[524]

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра
пинен, $\beta$ -	$\beta$ -циклодекстрин	40°(8)-200°(2°)	(-)	[82]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	55°	(+)	[529]
	0.162 М $\alpha^*$	70°	2.22 (-)	[356]
	Chirasil- $\gamma$ -dex**	26°	1.03-1.07 (+)	[378]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(-)	[340]
	$\beta$ -(2,6-Pe-3-Me)	60°	(-)	[525]
	$\beta$ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.034 (-)	[524]
	$\beta$ -(2,3-Pe-6-Me)	70°-220°(6°)	1.008 (-)	[307]
	$\beta$ -(2,3-Et-6-TBS)	45°(6)-180°(2.0°)	(+)	[528]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.060 (+)	[524]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.043 (+)	[524]
			(+)	[520]
	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	55°	(+)	[529]
	0.162 М $\alpha^*$	70°	1.86 (-)	[356]
пинен эпоксид, $\alpha$ - пинокамфеол, изо- пинокарвеол, <i>транс</i> - (трифторацетат) пиперитон	$\beta$ -(2,3,6-Me)		(+)	[340]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)	100°	(-)	[317]
	0.162 М $\alpha^*$	70°	1.15 (-)	[356]
	$\beta$ -(2,6-Pe-3-Me)	100°	(-)	[525]
пулегон	$\gamma$ -(2,3-Pe-6-Me)	75°(15)-150(2°)	(-)	[529]
	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	90°	1.037	[449]
	$\gamma$ -(2,6-Pe-3-But)	100°-160°(2°)		[525]
розоксид, <i>транс</i> -	0.162 М $\alpha^*$	70°	1.000	[356]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)	130°	(R)	[532]
	$\gamma$ -(2,6-Me-3-Pe)		(2S)	[342]

(продолжение следует)

## (продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра
розоксид, <i>цис</i> -	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	70°	1.040	(2R, 4R) [449]
	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-АсF)			(2S) [342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)			(2R) [342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20)-120°(1.3°)		(2R, 4R)-( -) [308]
	$\gamma$ -(2,3-Ас-6-TBS)			(2R) [342]
	$\alpha$ -(2,3,6-Me)		1.000	[340]
	$\gamma$ -(2,3,6-Me)		1.000	[340]
	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-But)			(+) [340]
	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-АсF)			(+) [340]
	$\gamma$ -(2,6-Me-3-Рс)			(2S) [342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	70°	1.039	(2R, 4S) [449]
	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-АсF)			(2S) [342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)			(2R) [342]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20)-120°(1.3°)		(2R, 4S)-(+) [308]
	$\gamma$ -(2,3-Ас-6-TBS)			(2R) [342]
	$\alpha$ -(2,3,6-Me)			(-) [340]
	$\gamma$ -(2,3,6-Me)			(-) [340]
	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-But)		1.000	[340]
	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-АсF)			(-) [340]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)			(2S) [342]
розоксид кетон, <i>транс</i> -	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)			(2R) [342]
розоксид кетон, <i>цис</i> -	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)			(2R) [342]
сабинен	$\beta$ -(2,3-Рс-6-Me)	35°	1.063	(+) [524]
	$\beta$ -(2,3-Рс-6-Me)	70°-220°(6°)	1.02	(+) [307]
	$\gamma$ -(2,3-Рс-6-Me)	35°	1.124	(-) [524]

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра
терпинен-4-ол	$\gamma$ -(2,3-Рс-6-Ме)	45°	1.093	(-) [524]
	$\beta$ -(2,3-Ет-6-TBS)	45°(6)-180°(2.0°)		(+) [528]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(18)-120°(1°)-200°(10°)		(R) [526]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	110°	1.042	(R) [449]
	$\beta$ -(2,3-Ет-6-TBS)	45°(6)-180°(2.0°)		(+) [528]
	0.162 М $\alpha^*$	70°	1.000	[356]
терпинеол, $\alpha$ -	$\beta$ -(2,3,6-Ме)			(+) [340]
	0.162 М $\alpha^*$	70°	1.000	[356]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.059	[449]
	$\beta$ -(2,3,6-Ме)			(-) [340]
	$\beta$ -(2,3-Ет-6-TBS)	45°(6)-180°(2.0°)		(-) [528]
туйен, $\alpha$ -	$\beta$ -(2,3-Рс-6-Ме)	35°	1.045	(+) [524]
	$\gamma$ -(2,3-Рс-6-Ме)	35°	1.040	(-) [524]
	$\gamma$ -(2,3-Рс-6-Ме)	45°	1.000	[524]
	$\beta$ -(2,3,6-Ме)	115°		(R) [317]
фенхоленаль	0.162 М $\alpha^*$	70°	2.01	(-) [356]
фенхон	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-But)	100°-160°(2°)		(-) [369]
	Chirasil- $\gamma$ -dex**	70°	1.083-1.131	(1R)-(-) [378]
	$\beta$ -(2,3-Рс-6-Ме)	35°	1.020	(-) [524]
	$\gamma$ -(2,3-Рс-6-Ме)	35°	1.248	(+) [524]
	$\gamma$ -(2,3-Рс-6-Ме)	45°	1.202	(+) [524]
фелландрен, $\alpha$ -	$\gamma$ -(2,3,6-Рс)	80°		(+) [525]
	0.162 М $\alpha^*$	70°	1.24	(-) [356]
	$\beta$ -(2,3-Рс-6-Ме)	35°	1.030	(-) [524]
фелландрен, $\beta$ -				

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра
хо-триенол	$\beta$ -(2,3-Рс-6-Ме)	70°-220°(6°)	1.000	[307]
	$\gamma$ -(2,3-Рс-6-Ме)	35°	1.000	[524]
	$\gamma$ -(2,3-Рс-6-Ме)	45°	1.000	[524]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(25)-200°(2°)		(3R) [531]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(30)-200°(2°)		(3R) [531]
цитронеллаль	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20)-120°(1.3°)		(S)-(-) [308]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	90°	1.036	[449]
	$\beta$ -(2,6-Рс-3-Ас)			[340]
цитронеллен	0.162 М $\alpha^*$	70°	1.000	[356]
	0.162 М $\alpha^*$	70°	1.000	[356]
цитронеллол	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20)-120°(1.3°)		(S)-(-) [308]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.022	(S)-(-) [449]
цитронеллол (трифторацетат)	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-But)	110°		(+) [369]
ионон, $\alpha$ -	$\beta$ -(2,3,6-Ме)	120°		[319]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	135°	1.029	[449]
	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-АсF)	120°		(-) [319]
	$\gamma$ -(2,6-Рс-3-But)	75°		(-) [319]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	60-200°		(S) [188]
	$\beta$ -(2,3,6-Ме)			(-) [340]
ион, $\alpha$ -I	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	125°	1.049	[449]
ион, $\alpha$ -II	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	125°	1.238	[449]
2,3-дегидро- $\alpha$ -ионол I ((2,6,6-триметилциклогекса-2,4-диенил)бут-3-ен-2-ол)	$\beta$ -(2,6-Ме-3-Рс)	100(60)-200(2°)	1.003	(2R, 1'S) [535]
2,3-дегидро- $\alpha$ -ионол II	$\beta$ -(2,6-Ме-3-Рс)	100°(60)-200°(2°)	1.004	(2S, 1'S) [535]

(продолжение следует)



(продолжение Таблицы Д.1)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	Лит-ра
3,4-дегидро- $\gamma$ -ионол I	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	100°(95)-200°(1°)	1.003	(2R, 1' R) [535]
3,4-дегидро- $\gamma$ -ионол II	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	100°(60)-200°(2°)	1.002	(2S, 1' R) [535]
Рислинг-ацеталь	$\beta$ -(2,3,6-Me)	60°(15)-220°(2°)		(5R, 6S, 9S) [536]
теаспиран А	$\beta$ -(2,3,6-Me)			(2R, 5R)-(–) [340]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)	80°(20)-220°(2°)	1.016	(2R, 5R) [537]
теаспиран В	$\beta$ -(2,3,6-Me)			(2S, 5R)-(+) [340]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)	80°(20)-220°(2°)	1.010	(2S, 5R) [537]
теаспирон А	$\beta$ -(2,3,6-Me)	80°(20)-220°(2°)	1.007	(2R, 5R) [537]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)			(2R, 5R)-(+) [340]
	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	60°(25)-240°(1.5°)		(2R, 5R) [522]
теаспирон В	$\beta$ -(2,3,6-Me)	80°(20)-220°(2°)	1.006	(2S, 5R) [537]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)			(2S, 5R)-(+) [340]
	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	60°(25)-240°(1.5°)		(2S, 5R) [522]
эдулан I (транс-)	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	60°(20)-200°(2°)		(2S, 8aR) [538]
эдулан II (цис-)	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	60°(20)-200°(2°)		(2R, 8aR) [538]
эдулан, 3,4-дигидро-3-окосо-, транс-	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	60°(20)-200°(2°)	1.003	(2S, 8aR) [539]
эдулан, 3,4-дигидро-3-окосо-, цис-	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	60°(20)-200°(2°)	1.016	(2S, 8aS) [539]
(E)-2,3-дигидрофарнезаль	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	110°(40)-160°(1°)		(3S) [540]
(Z)-2,3-дигидрофарнезаль	$\beta$ -(2,3-Ac-6-TBS)	110°(40)-160°(1°)		(3S) [540]
(E)-2,3-дигидрофарнезеновая к-та	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	130°(5)-155°(1.5°)(5)-162°(0.5°)- 200°(2°)(20)		[540]
(Z)-2,3-дигидрофарнезеновая к-та	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	130°(5)-155°(1.5°)(5)-162°(0.5°)- 200°(2°)(20)		(3S) [540]

Примечания: \* раствор в глицерине; \*\*  $\gamma$ -(2,6-н-пентил-3-But), привитый через октаметиленовый спейсер к полиметиполисилоксану

Таблица Д.2: Факторы разделения энантиомеров сесквитерпеновых углеводородов. Колонка А: 25 м × 0.25 мм, неподвижная фаза  $\beta$ -(2,6-Ме-3-Рс) (50% в OV-1701, 0.125 мкм). Колонка Б: 25 м × 0.25 мм, неподвижная фаза  $\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS) (50% в OV-1701, 0.125 мкм).

углеводород	Колонка А			Колонка Б			Лит-ра
	$\alpha$	$t^{\circ}\text{C}$	$\varnothing$	$\alpha$	$t^{\circ}\text{C}$	$\varnothing$	
аморфен, $\alpha$ -	1.385	120	(-)	1.193	120	(-)	[293]
аморфен, $\gamma$ -	1.895	115	(+)	1.218	115	(+)	[293]
аморфен, $\delta$ -	1.394	120	(+)				[541]
аморфен,				1.093	115	(+)	[293]
аристолен	1.078	90*					[293]
аристолохен	1.120	110					[422]
аромадендрен	1.170	120		1.437	120		[293]
аромадендрен, алло-	1.233	110		1.379	110		[293]
барбатен, $\alpha$ -	1.025	90					[416]
барбатен, $\beta$ -	1.057	90					[416]
бергамотен, цис- $\alpha$ -	1.070	100					[422]
бизаболен, транс- $\alpha$ -	1.036	85*					[412]
бизаболен, $\beta$ -	1.018	85*		1.050	115	(-)	[412]
бициклогермакрен	не разделяются			1.078	100	(+)	[412]
бициклоэлемен	1.100	80*	(+)	1.143	110		[293]
бурбонен, $\alpha$ -				1.152	105		[293]
бурбонен, $\beta$ -	1.068	105*		1.081	105		[293]
валенцен	1.120	110*		1.075	125		[293]
гейерен				1.071	115		[293]
гермакрен D	1.11	110*		1.074	115		[542]
гурьюнен, $\alpha$ -	не разделяются			1.344	110		[293]
гурьюнен, $\gamma$ -	не разделяются			1.150	100		[543]
зонарен				1.170	120		[293]
зонарен, эпи-				1.437	120		[293]
изобарбатен	1.032	90*	(+)				[416]
изобициклогермакрен	1.037	105*	(+)				[293]
изолонгифолен	1.120	85*	(+)				[293]
изосативен	1.049	105*	(+)				[293]
иланген, $\alpha$ -	1.220	90	(+)				[293]
иланген, $\beta$ -	1.088	120	(+)	1.064	115	(-)	[293]
кадина-1,4-диен	1.038	115	(-)	1.249	120	(+)	[293]
кадинен, $\alpha$ -				1.140	120	(-)	[293]
кадинен, $\beta$ -				1.145	120	(-)	[293]
кадинен, $\gamma$ -	1.257	115	(-)	1.249	115	(-)	[293]

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Д.2)

углеводород	$\alpha$	$t^\circ\text{C}$	$\varnothing$	$\alpha$	$t^\circ\text{C}$	$\varnothing$	Лит-ра
кадинен, $\delta$ -	1.680	115*	(-)	1.260	115	(-)	[412]
кадинен,	1.230	120					[293]
калокорен, $\alpha$ -	1.084	120*					[310]
каламенен, <i>транс</i> -				1.257	120		[412]
каламенен, <i>цис</i> -				1.272	120		[412]
каларен	1.045	90*		1.026	100		[544]
кариофиллен	1.131	95*		1.065	100		[414]
кловен	1.039	80*					[293]
копаен, $\alpha$ -	1.084	90*		1.015	90*		[412]
копаен, $\beta$ -				1.052	115	(-)	[293]
кубобен, $\alpha$ -	1.173	90*		1.030	100	(+)	[544]
кубобен, $\beta$ -	не разделяются			1.028	90*		[544]
купарен	1.027	105*		1.048	120		[544]
купренен, $\alpha$ -	1.029	95*					[293]
куркумен, <i>изо-аг</i> -	1.031	110		1.041	110		[293]
куркумен, <i>аг</i> -	1.030	85		1.030	115		[412]
леден	1.05	105*					[544]
лонгифолен	1.048	80*					[293]
лонгипинен, $\alpha$ -	1.030	80*		1.028	105		[293]
микробиотен, $\alpha$ -	1.020	110					[545]
микробиотен, $\beta$ -	1.022	110					[545]
мурол-4-ен, <i>транс</i> -		110*	(1R)				[129]
мурол-4-ен, <i>цис</i> -		110*	(1R)				[129]
муролен, $\alpha$ -	1.206	105*		1.056	125		[293]
муролен, $\gamma$ -	1.146	115*		1.163	115		[293]
муролен,				1.124	115		[293]
неокаллитропсен, $\alpha$ -	1.066	110					[293]
селинен, $\alpha$ -	1.110	110*					[293]
селинен, $\alpha$ -7-эпи-	1.060	105		1.085	105		[422]
селинен, $\beta$ -	1.148	110*		1.136	115		[544]
селинен, $\delta$ -	1.133	120		1.073	120		[432]
туйопсен	1.048	110					[544]
цедрен, $\alpha$ -	1.079	110*		1.076	110		[544]
элемен, $\beta$ -	не разделяются			1.024	90		[414]
элемен, $\gamma$ -	1.023	110					[544]
элемен, $\delta$ -	1.026	80*		1.063	90*		[412]
эремофиллен	1.063	100*		1.024	100*		[293]
эритродиен	1.027	100					[293]

Примечания: \* 20% OV-1701;  $\varnothing$  – энантиомер, элюирующийся первым

Таблица Д.3: Разделение энантиомеров дитерпеноидов.

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$n_D$	$[\alpha]_D^{25}$	Лит-ра
абиета-7,13-диен	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TNS)	150°	1.02	(+)	[546]
бейерен, 15-	$\beta$ -(2,6-Ме-3-Рс)	145°	1.03	(+)	[546]
долабрадиен	$\gamma$ -(2,6-Ме-3-Рс)	120°		(-)	[547]
каурен, 15-	$\beta$ -(2,6-Ме-3-Рс)	145°	1.04	(-)	[546]
каурен, 16-	$\beta$ -(2,6-Ме-3-Рс)	145°	1.08	(-)	[546]
изопимара-8,15-диен	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	150°		(-)	[548]
маноилоксид, 13-эпи-	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	140°		(+)	[547]
пимара-8,15-диен	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	150°		(+)	[548]
пимара-8(14),15-диен	$\gamma$ -(2,6-Ме-3-Рс)	<b>120°</b>		(+)	[547]
роза-5,15-диен	$\gamma$ -(2,6-Ме-3-Рс)	120°		(+)	[547]
скларен	$\gamma$ -(2,6-Ме-3-Рс)	150°		(-)	[547]
склареол	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	175°		(-)	[547]

Примечание:  $\beta$  – энантиомер, элюирующийся первым

Таблица Д.4: Разделение энантиомеров душистых и ароматических веществ не терпеновой природы.

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	$[\alpha]$	Лит-ра
2-метилбутаналь	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(5)-220(1.5°)		(R)	[549]
филбертон	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.108		[449]
1-алкен-3-олы (C <sub>5</sub> – C <sub>9</sub> )	$\gamma$ -(2,3-Бу-6-TBS)	40(5)-220(1°)		(R)	[549]
3-алканола (C <sub>6</sub> – C <sub>8</sub> )	$\gamma$ -(2,3-Бу-6-TBS)	40(5)-220(1°)		(R)	[549]
2-алканола (C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub> )	$\gamma$ -(2,3-Бу-6-TBS)	40(5)-220(1°)		(S)	[549]
1-октен-3-ол	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.044	(S)	[449]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(18)-120°(1°)-200°(10°)		(S)	[526]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20)-120°(1.3°)		(S)-(+)	[308]
октан-3-ол	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(18)-120°(1°)-200°(10°)		(R)	[526]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20)-120°(1.3°)		(R)-(-)	[308]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.013	(R)	[449]
октандиол	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)				[311, 446, 550]
2-метилбутанол-1	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	70(5)-200(1.5°)			[288]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	50°	1.064	(R)	[449]
2-метилпентанол-1	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	70°	1.065	(R)	[449]
2-метилгексанол-1	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	70°	1.071	(R)	[449]
2-этилгексанол-1	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	70°	1.075	(R)	[449]
2-метилбутилацетат	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	70(5)-200(1.5°)		(S)	[288]
3-бутил-4-винил-циклопентен	CP-Cyclodex 235 M			(3S, 4S)-(+)	[551]
этил-2-метилбутаноат	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	70(5)-200(1.5°)		(R)	[288]
	$\beta$ -(2,3,6-Ме)			(R)-(-)	[340]

(продолжение следует)

## (продолжение Таблицы Д.4)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	$\varnothing$	Лит-ра
пропил-2-метилбутаноат	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	55°	1.033	(S)	[449]
метил-2-метилбутаноат	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	60(13)-108(1.5°)-200(2.5°)		(R)	[188]
метилжасмонат	$\beta$ -(2,3,6-Me)			(1R, 2R)-(-)	[340]
	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	120 °C			[411]
метил-эпи-жасмонат	$\beta$ -(2,6-Pe-3-AcF)			(1R, 2S)-(+)	[340]
метиллактат	Chirasil- $\gamma$ -dex**	80°	1.198-1.236	(S)-(-)	[378]
этиллактат	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	80(7)-200(2°)		(R)	[153]
этил-4-гидрокси-5-оксогексаноат	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	100(20)-200(2°)		(R)	[552]
Ме-эфир липоевой кислоты	$\beta$ -(2,6-Pe-3-Ac)	180°		(R)	[529]
Ме-эфиры $\alpha$ -оксикислот $C_{10}\dots C_{22}$	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	110-175(1.5°)-190(0.5°)		(R)	[533]
Ме-эфиры 2-метилкарбоновых кислот $C_4\dots C_7$	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40-230(1.5°)		(R)	[533]
Ме-эфир 2-этилкапроновой кислоты	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40-230(1.5°)		(R)	[533]
Ме-эфиры 4-метилкарбоновых кислот $C_6\dots C_9$	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40-230(1.5°)		(S)	[533]
2-метилмасляная к-та	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	70(5)-200(1.5°)		(S)	[288]
	$\beta$ -(2,3,6-Me)			(S)-(+)	[340]
2-метилкарбоновые кислоты $C_4\dots C_7$	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	90(5)-230(1.5°)		(S)	[533]
	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	80(5)-230(1.5°)		(S)	[533]
2-этилкапроновая кислота	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	90(5)-230(1.5°)		(S)	[533]
	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	80(5)-230(1.5°)		(S)	[533]
3-метилкарбоновые кислоты $C_5\dots C_7$	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	90(5)-230(1.5°)		(S)	[533]
3-метилкарбоновые кислоты $C_5, C_8\dots C_{10}$	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	80(5)-230(1.5°)			[533]
3-метилэнантовая кислота	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	80(5)-230(1.5°)		(S)	[533]
4-метилкарбоновые кислоты $C_6\dots C_9$	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	90(5)-230(1.5°)		(R)	[533]
4-метилкапроновая кислота	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	80(5)-230(1.5°)			[533]

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Д.4)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	$[\varphi]$	Лит-ра
4-метилгексановая к-та	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	90(5)-190(1.5°)(20)		(4R)	[540]
4-метилкарбоновые кислоты $C_8, C_9$	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	80(5)-230(1.5°)		(R)	[533]
4-этилоктановая к-та	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	90(5)-230(1.5°)		(4R)	[314, 315]
2-этилгексановая к-та	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-100(10°)-130(1°)-235(3°)		(2S)	[315]
2-метилбутановая к-та	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-85(5°)-140(1.5°)-230(4°)		(2S)	[314]
2-метилпентановая к-та	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-100(10°)-130(1°)-235(3°)		(2S)	[315]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-85(5°)-140(1.5°)-230(4°)		(2S)	[314]
2-метилгексановая к-та	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-100(10°)-130(1°)-235(3°)		(2S)	[315]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-85(5°)-140(1.5°)-230(4°)		(2S)	[314]
2-метилгептановая к-та	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-100(10°)-130(1°)-235(3°)		(2S)	[315]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-85(5°)-140(1.5°)-230(4°)		(2S)	[314]
2-метилоктановая к-та	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-100(10°)-130(1°)-235(3°)		(2R)	[315]
4-этилоктановая к-та	$\gamma$ -(2,3-Ме-6-TBS)	40(5)-100(10°)-130(1°)-235(3°)		(4R)	[315]
4-октанолид	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	60(13)-108(1.5°)-200(2.5°)		(R)	[188]
4-деканолид	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	60(13)-108(1.5°)-200(2.5°)		(R)	[188]
4-пентанолид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	140°	1.422		[449]
4-гексанолид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	140°	1.221	(R)	[449]
4-гептанолид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	140°	1.061	(R)	[449]
4-октанолид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	155°	1.056	(R)	[449]
4-нонанолид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	160°	1.047	(R)	[449]
4-деканолид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	165°	1.043	(R)	[449]
4-ундеканолид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	170°	1.042	(R)	[449]
4-додеканолид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	175°	1.038	(R)	[449]
	$\beta$ -(2,3-Ме-6-TBS)	60(13)-108(1.5°)-200(2.5°)		(R)	[188]

(продолжение следует)

## (продолжение Таблицы Д.4)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	$\varnothing$	Лит-ра
$\gamma$ -лактоны $C_7$ $C_{12}$	$\beta$ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>Ac</i> )			( <i>R</i> )-(+) [340]	
5-гексанолид	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	140°	1.121	( <i>R</i> ) [449]	
5-октанолид	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	145°	1.070	( <i>S</i> ) [449]	
5-нонанолид	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	140°	1.039	( <i>S</i> ) [449]	
5-деканолид	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	155°	1.030	( <i>S</i> ) [449]	
5-ундеканолид	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	170°	1.023	( <i>S</i> ) [449]	
5-додеканолид	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )		1.022	( <i>S</i> ) [449]	
$\delta$ -лактоны $C_8$ $C_{12}$	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	45(2)-120(20°)(15)-125(3°)-175(1.5°)		( <i>S</i> ) [134]	
$\delta$ -лактоны $C_8$ $C_{14}$	$\gamma$ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>AcF</i> )			( <i>S</i> )-(–) [340]	
$\delta$ -лактоны $C_{13}$ $C_{18}$	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	45(2)-120(20°)(35)-160(2°)-200(1°)		( <i>S</i> ) [134]	
	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	120(15)-220(1.5°)		( <i>S</i> ) [533]	
дец-2-ен-5-олид ( <i>massoilactone</i> )	$\alpha$ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>Ac</i> )	80-160(1°)		( <i>S</i> )-(+) [553]	
4-метил-5-деканолид	$\beta$ -(2,3- <i>Me</i> -6- <i>TBS</i> )	60(13)-108(1.5°)-200(2.5°)		( <i>R</i> ) [554]	
жасмин лактон, $\gamma$ -	$\beta$ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>Ac</i> )			[340]	
жасмин лактон, $\delta$ -	$\beta$ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>Ac</i> )			( <i>R</i> )-(–) [340]	
шерри-лактон	$\gamma$ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>Bu</i> )			[555]	
2,5-диметил-4-гидрокси-3[2 <i>H</i> ]-фуранон	$\beta$ -(2,3- <i>Me</i> -6- <i>TBS</i> )	35(2)-80(20°)(5)-230(1°)		[506]	
2-метил-4-пентил-1,3-диоксан	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	50(30)-220(1°)		(2 <i>S</i> , 4 <i>R</i> ) [550]	
диацетат 3-меркапто-2-метилпропанола	$\beta$ -(2,3- <i>Me</i> -6- <i>TBS</i> )	50-210(1°)		[243]	
2-метил-4-пропил-1,3-оксатиан, <i>транс</i> -	$\beta$ -(2,3,6- <i>Me</i> )			(2 <i>R</i> , 4 <i>R</i> )-(+) [340]	
	$\beta$ -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i> )	100°	1.100	(2 <i>R</i> , 4 <i>S</i> ) [449]	
	$\gamma$ -(2,3- <i>But</i> -6- <i>TBS</i> )	40(5)-105(5°)(22)-150(1.5°)-220(1.5°)(30)		(2 <i>R</i> , 4 <i>R</i> ) [556]	
2-метил-4-пропил-1,3-оксатиан, <i>цис</i> -	$\beta$ -(2,3,6- <i>Me</i> )			(2 <i>R</i> , 4 <i>S</i> )-(–) [340]	

(продолжение следует)



(продолжение Таблицы Д.4)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	$[\alpha]$	Лит-ра
2,2-диметил-4-пропил-1,3-оксатан	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	100°	1.227	(2 <i>R</i> , 4 <i>R</i> )	[449]
	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	40(5)-105(5°)(22)-150(1.5°)-220(1.5°)(30)		(2 <i>R</i> , 4 <i>S</i> )	[556]
	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	40(5)-105(5°)(22)-150(1.5°)-220(1.5°)(30)		(4 <i>S</i> )	[556]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.043		[449]
3-(метилтио)-гексан-1-ол	$\beta$ -(2,3,6-Me)			( <i>R</i> )-(-)	[340]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	95°	1.035	( <i>S</i> )	[449]
2-меркапто-3-пентанон	$\beta$ -(2,3,6-Me)				[340]
3-(метилтио)-бутаналь	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	50(5)-220(1.5°)(30)		( <i>S</i> )	[557]
3-(метилтио)-бутан-1-ол	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	50(5)-220(1.5°)(30)		( <i>S</i> )	[557]
3-меркаптобутан-1-ол	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	50(5)-220(1.5°)(30)		( <i>S</i> )	[557]
3-меркаптогексанол-1	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	95°	1.164	( <i>S</i> )	[449]
3-меркаптогексилацетат	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	40(5)-105(5°)(22)-150(1.5°)-220(1.5°)(30)		( <i>R</i> )	[556]
3-меркаптогексилпропаноат	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	40(5)-105(5°)(22)-150(1.5°)-220(1.5°)(30)		( <i>R</i> )	[556]
3-меркаптогексилбутаноат	$\gamma$ -(2,3-But-6-TBS)	40(5)-105(5°)(22)-150(1.5°)-220(1.5°)(30)		( <i>R</i> )	[556]
фталид, 3-бутилгексагидро- I	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	110(120)-120(1.5°)(5)-180(1°)	1.037	(3 <i>S</i> , 3 <i>aS</i> , 7 <i>aR</i> )	[558]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(5)-140(60°)(25)-180(1.5°)	1.032	(3 <i>S</i> , 3 <i>aS</i> , 7 <i>aR</i> )	[558]
фталид, 3-бутилгексагидро- II	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	110(120)-120(1.5°)(5)-180(1°)	1.014	(3 <i>S</i> , 3 <i>aR</i> , 7 <i>aS</i> )	[558]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(5)-120(60°)(70)-180(1°)	1.018	(3 <i>S</i> , 3 <i>aR</i> , 7 <i>aS</i> )	[558]
фталид, 3-бутилгексагидро- III	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	110(120)-120(1.5°)(5)-180(1°)	1.010	(3 <i>S</i> , 3 <i>aR</i> , 7 <i>aR</i> )	[558]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(5)-105(60°)(120)-125(1.5°)(30)	1.009	(3 <i>S</i> , 3 <i>aR</i> , 7 <i>aS</i> )	[558]

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы Д.4)

соединение	фаза	$t^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	$[\alpha]_D^{20}$	Лит-ра
фталид, 3-бутилгексагидро- IV	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	110(120)-120(1.5°)(5)-180(1°)	1.023	(3S, 3aS, 7aS)	[558]
	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(5)-140(60°)(25)-180(1.5°)	1.031	(3S, 3aS, 7aS)	[558]
фталид, 3-бутил-	$\gamma$ -(2,3-TBS)	140(5)-180(2°)		(3S)	[559]
фталид, 3-бутил-	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	95(25)-109(2.5°)(160)-150(1.2°)(30)		(3S)	[560]
фталид, 3а,7а-цис-3-бутилгексагидро-	$\beta$ -TBS	140(1)-160(1°)(1)-200(20°)(10)			[561]
фталид, 3а,7а-транс-3-бутилгексагидро-	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	95(25)-109(2.5°)(160)-150(1.2°)(30)		(3S, 3aR, 7aR)	[560]
				(3S, 3aS, 7aS)	[560]
фталид, 3а,7а-цис-3-бутилгексагидро-	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	95(25)-109(2.5°)(160)-150(1.2°)(30)		(3S, 3aS, 7aR)	[560]
				(3R, 3aS, 7aR)	[560]
3-метилтиоалканы	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)				[557]
2-пентантиол	$\beta$ -(2,3-Et-6-TBS)	40°	1.04	(S)	[245]
солерол I	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	100(20)-200(2°)		(4S, 5S)	[562]
солерол I	$\gamma$ -(2,6-Me-3-Pe)	110(30)-200(1°)		(4S, 5S)	[562]
солерол II	$\beta$ -(2,6-Me-3-Pe)	100(20)-200(2°)		(4R, 5S)	[562]
солерол II	$\gamma$ -(2,6-Me-3-Pe)	110(30)-200(1°)		(4S, 5R)	[562]
солерон	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	100(20)-200(3°)		(R)	[552]
лилиаль-альдегид	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(5)-110(60°)(35)-140(1.5°)		(S)	[316]
2-фенилпропаналь	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(5)-100(60°)(30)		(R)	[563]
2-фенилпропанол	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(5)-100(60°)(30)		(R)	[563]
2-фенилпропаналя диметилацеталь	$\beta$ -(2,3-Ас-6-TBS)	40(4)-100(60°)(10)-140(1.5°)		(R)	[563]
арабинитол (трифторацетатное производное)	$\alpha$ -(2,3,6-Pe)	110°		(D)	[529]
геосмин	$\beta$ -(2,3-Me-6-TBS)	60(35)-200(1.5°)		(+)	[300]

Примечание:  $\oplus$  – энантиомер, элюирующийся первым

# Список иллюстраций

1.1	Прибор для перегонки с водяным паром	36
1.2	Прибор для получения эфирного масла по методу Клевенджера	37
1.3	Прибор для определения эфирного масла по методу Гинзберга	38
1.4	Упрощённый прибор для получения эфирного масла	41
1.5	Модифицированный прибор для получения эфирного масла	41
1.6	Прибор для извлечения малых количеств летучих веществ	43
1.7	Прибор собственной конструкции для получения эфирного масла	44
1.8	Лабораторная установка для пародистилляции природного сырья	44
1.9	Прибор для получения эфирных масел с плотностью больше чем у воды	45
1.10	Прибор для микрогидродистилляции с одновременной экстракцией дистиллята растворителем с плотностью меньше 1 г/см <sup>3</sup>	50
1.11	Схема прибора для микрогидродистилляции с парами растворителя	50
1.12	Варианты твёрдофазной экстракции на тонкую нить	57
1.13	Сорбция на якоре магнитной мешалки	59
1.14	Динамическая экстракция из газовой фазы над анализируемым жидким материалом	62
2.1	Искажение формы хроматографического пика в режиме перегрузки колонки в зависимости от содержания компонента	88
2.2	Изменение величин индексов удерживания с температурой	92
2.3	Фрагмент хроматограмм монотерпеновых углеводов из эфирного масла <i>Seseli buchtormense</i> (Fischer ex Sprengel) W. Koch на колонках с фазами разной полярности . . . .	97

2.4	Хроматограммы смесей спиртов и продуктов ацетилирования	102
2.5	Величины коэффициента распределения $K_p$ в системе гексан-ацетонитрил для ряда монотерпеновых углеводородов	105
2.6	Принципиальная схема устройства для двумерной ГЖХ	109
3.1	Пример важных в практическом отношении индивидуальных энантиомеров	112
3.2	Формулы и модели молекул циклодекстринов	118
3.3	Строение молекул производных $\beta$ -циклодекстрина для энантиоселективной газовой хроматографии	120
3.4	Получение замещённых циклодекстринов	124
3.5	Строение фазы Chirasil-DEX	132
3.6	Изучение оптической чистоты индивидуальных соединений методом хиральной ГЖХ	135
3.7	Энантиоселективная хромато-масс-спектрометрия монотерпеновых углеводородов кедр сибирского <i>Pinus sibirica</i> Du Tour., ели сибирской <i>Picea obovata</i> Ledeb. и сосны обыкновенной <i>Pinus sylvestris</i> L.	137
3.8	Фрагмент хроматограммы фракции монотерпеновых углеводородов эфирного масла <i>Seseli buchtormense</i> (Fischer ex Sprengel) W Koch на ахиральной и хиральной фазах	137
3.9	Определение абсолютной конфигурации и оптической чистоты $\beta$ -бизаболена в сумме сесквитерпеновых углеводородов пихты белокорой <i>Abies nephrolepis</i> Maxim. двумерной хроматографией	138
4.1	Примеры полных масс-спектров	146
4.2	Примеры сесквитерпенов, имеющих схожие масс-спектры электронного удара	149
4.3	Интерфейс программы <i>MassFinder</i>	154
4.4	Хромато-масс-спектрограмма смеси моно- и сесквитерпеновых спиртов по полному ионному току и по току иона $m/z = 57$	156
4.5	Идентификация сесквитерпена из масла амфоры	160
4.6	Масс-спектр неудовлетворительного качества при малой концентрации компонента	163
4.7	Вычитание масс-спектров	166
4.8	Пример частично перекрывающихся пиков двух компонентов, дающих единственный пик искажённой формы	168
4.9	Пример перекрывающихся пиков двух компонентов, дающих единственный пик неискажённой формы . . . . .	169

4.10	Пример частично перекрывающихся пиков двух компонентов, имеющих одинаковые масс-спектры	170
4.11	Деконволюция фрагмента хромато-масс-спектрограммы эфирного масла Аира болотного ( <i>Acorus calamus</i> L.)	171
4.12	Высшие жирные углеводороды в эфирном масле	179
4.13	Диастереомерные эфиры валериановых кислот на хроматограмме эфирного масла <i>Artemisia santolinifolia</i> Turcz. ex. Bess.	181
4.14	Масс-спектры 3,7,7-триметил-1,3,5-гептатриена и изомерных цимолов	182
4.15	Фрагмент хроматограмм смеси монотерпеновых соединений при разных концентрациях	187
4.17	Тонкослойная хроматограмма смеси высококипящих компонентов эфирного масла можжевельника сибирского <i>Juniperus sibirica</i> Burgsd.	189
4.16	Хроматограммы эфирного масла Можжевельника сибирского <i>Juniperus sibirica</i> Burgsd.	190
4.18	Хроматограммы фракций эфирного масла можжевельника сибирского <i>Juniperus sibirica</i> Burgsd	192
4.19	Анализ состава эфирного масла скорлупы орехов сибирского кедра <i>Pinus sibirica</i> R. Mayr.	195
4.20	Маршруты образования артефактов при нагревании	196
4.21	Окисление с участием синглетного кислорода	198
4.22	Хамазулен как артефакт	200
4.23	Азуленовые соединения из рыжиков	201
4.24	Бис-азуленовые производные	201
4.25	Артефакты из линалилацетата	202
4.26	Разрушение хлорофилла с образованием фитола	203
4.27	Окислительная деструкция фитола	203
4.28	Изофитол и фитадие	204
4.29	Образование и деструкция аскаридола	205
4.30	Превращения энантиомерных хризантенонов	206
4.31	Артефакты из калензанола	207
4.32	Гермакраны и элеманы: углеводороды	208
4.33	Гермакраны и элеманы: спирты, альдегиды, кислоты	209
4.34	Бициклогермакрен и артефакты: бициклоэлемен и спатуленол	209
4.35	Гермакрен D и продукты его превращений	210
4.36	Кариофиллен и структурные типы продуктов перегруппировок	211
4.37	Эпоксиды кариофиллена и изокариофиллена	212
4.38	Продукты окислительной деструкции альдегидов . . . . .	212

4.39	Продукты рацемизации соединений ряда 3-(2H)-фуранона	213
4.40	Продукты димеризации $\beta$ -мирцена и $\alpha$ -фелландрена	214
4.41	Хроматограммы образцов эфирного масла Душицы обыкновенной ( <i>Origanum vulgare</i> L.), полученных из свежесобранного и высушенного сырья	218
4.42	Хроматограммы образцов эфирного масла Полыни Тархун ( <i>Artemisia dracunculus</i> L.), полученных из свежесобранного и высушенного сырья	219
5.1	Температурный режим колонки	225
5.2	Структура приводимых данных	227
5.3	Масс-спектры электронного удара ледола	229
A.1	Прибор для определения содержания эфирного масла методом 1 (фармакопея XI, 1987)	783
A.2	Прибор для определения содержания эфирного масла методами 2 и 3 (фармакопея XI, 1987)	784
A.3	Прибор для определения содержания эфирного масла методом 4 (фармакопея XI, 1987) . . . . .	786

# Список таблиц

2.1	Изменение индексов удерживания компонентов эфирных масел в зависимости от температурного режима хроматографирования	91
2.2	Изменение индексов удерживания компонентов эфирных масел в зависимости от концентрации	93
2.3	Индексы удерживания летучих веществ листьев растений	101
2.4	Индексы удерживания эфиров спиртов и низших карбоновых кислот $C_1 - C_5$	103
4.1	Сравнение возможностей программ обработки хромато-масс-спектрограмм	153
Г.1	Параметры удерживания стеринов, тритерпеновых спиртов и их <i>O</i> -ацильных производных	797
Г.2	Параметры удерживания и масс-спектры <i>O</i> -триметилсилильных производных фитостеринов и тритерпеновых спиртов	799
Д.1	Разделение энантиомеров монотерпеноидов.	802
Д.2	Факторы разделения энантиомеров сесквитерпеновых углеводородов	813
Д.3	Разделение энантиомеров дитерпеноидов	815
Д.4	Разделение энантиомеров душистых и ароматических веществ не терпеновой природы.	816

# Алфавитный указатель

- абсолют жидкий, 31
- абсорбенты, 57
- адсорбенты, 57
- азулены, 198
- акация, 26
- аллелопатия, 18
- алломоны, 17
- анализ
  - газовый, 13
- анфлераж, 26, 29, 30, 183
- антибиотики, 17
- антифиданты, 17
- антиксенотики, 17
- археологические
  - биомаркеры, 15
  - материалы, 15
- ароматерапия, 16, 23
- ароматические воды, 16
- артефакт, 194
- артефакты, 14, 29
  
- Базаров А. И., 23
- биомаркеры, 15
  - археологические, 21
  - нефтяные, 21
  
- вместилища
  - экзогенные, 34, 217
  - эндогенные, 34, 217
- воска
  - кутикулярные, 178
- времена удерживания
  - относительные, 177
- время удерживания, 157
- выжимание сырья, 26
- высаливание, 46
- вычитание
  - масс-спектров, 164
  - фона, 164
  
- гардения, 26
- газовая хроматография, 66
- газо-жидкостная хроматография, 66
- гвоздика, 33
- ГЖХ, 66
  - абсолютное время удерживания, 72
  - индекс удерживания, 72
  - исправленный объём удерживания, 73
  - исправленное время удерживания, 72
  - капиллярная колонка с малым внутренним диаметром, 94
  - метод абсолютной калибровки, 74
  - метод внутреннего стандарта, 74
  - метод внутренней нормировки, 75
  - мёртвое время колонки, 72
  - неподвижные фазы, 69
    - неполярные, 69
    - полярные, 69
    - средней полярности, 69
  - поликапиллярная колонка, 94
  - приведённое время удерживания, 72
  - сверхтонкая капиллярная колонка, 94
  - g-фактор колонки, 86
- гиацинт, 26
- гидродистилляция, 26–29, 183
- гидродиффузия, 27
- гидрозоли, 16
- гидролиз, 28
- гидропародистилляция, 27
- Гинзберг А. С., 39
- Гинзберга метод, 39



- грибы трутовые, 40
- двумерная ГЖХ, 108  
    предколонка, 108
- деконволюция, 171, 172
- деструкция  
    аскаридола, 204  
    линалилацетата, 200
- детекторы  
    катарометр, 70  
    линсйный динамический  
    диапазон, 73  
    масс-селективный, 71  
    пламенно-ионизационный, 70  
    типы, 70
- детерrentы, 17
- дивинилбензол, 57
- Дина-Старка насадка, 46
- димеризация, 213
- дитерпеноиды, 174
- древесина, 40  
    камфарного лавра, 33  
    сандалового дерева, 33
- жасмин, 26
- железистые  
    волоски, 34  
    клетки, 34  
    пятна, 34  
    чешуйки, 34
- жидкий абсолюt, 31
- запахи, 16
- Злаки, 23
- злаки тропические, 33
- зоостерины, 175
- идиобласты, 33
- индексы удерживания, 177  
    Ковача, 80  
    линсйные, 81
- карбовакс, 57
- карбоксен, 58
- кислоты  
    валериановые, 178  
    свободные, 178
- Клевенджер, 37
- Клевенджера  
    аппарат, 37, 38  
    метод, 38, 39
- конверторы, 148
- конкрет, 26
- конкрет цветочный, 31
- кора коричневого дерева, 33
- корневища, 40
- корни и корневища  
    aira, 33  
    имбиря, 33  
    ириса, 33
- Коупа перегруппировка  
    бициклогермакрена, 208  
    элеманов, 206  
    гермакранов, 206
- кутикула, 34
- летучесть, 67
- летучие вещества  
    летучие, 67  
    труднолетучие, 67  
    чрезвычайно летучие, 67
- линейное программирование
- температуры, 81
- листья  
    герани, 33  
    мяты, 33  
    эвкалипта, 33
- макрокомпоненты, 185
- масло  
    абсолютное, 26  
    анфлеражное, 30  
    без моно- и сесквитерпенов, 27  
    без монотерпенов, 27  
    концентрированное, 27  
    натуральное цветочное, 26  
    термолабильное, 31  
    термостабильное, 39  
    цветочное, 30
- мацерация, 26, 30, 183
- метаболиты  
    вторичные метаболиты, 13  
    обычные метаболиты, 14  
    стресс-метаболиты, 14, 19
- метиловые эфиры, 175
- микроэкстракция

- горячей водой, 63
- твёрдофазная, 54, 58, 62
  - в иголке шприца, 61
  - в капиллярной трубке, 61
  - динамическая, 55, 61
  - из газовой фазы, 56, 64
  - из жидкой фазы, 56
  - на полимерную плёнку, 60
  - на тонкую нить, 55, 58, 59
  - на якорь магнитной мешалки, 58, 59
  - с перемешиванием, 56
  - статическая, 55, 60
- микрокомпоненты, 185
- микроволновое излучение, 64
- мимоза, 26
- миндаль, 33
- монотерпены, 26
- монотерпеноиды, 173
- Монтеверде Н. А., 23
- мускатный орех, 33
- нарцисс, 26
- нативный, 14, 194, 210
- окисление
  - альдегидов, 211
  - бициклогермакрена, 208
  - кариофиллена, 209
- олигомеризация, 213
- ольфактометрия, 75
- палеонтологические материалы, 15
- палеохемосистематика, 21
- пародистилляция, 26–29, 42, 183
- перегонка с водяным паром, 27, 36
  - на ротационном испарителе, 46
  - при атмосферном давлении, 27
  - при повышенном давлении, 28
  - при пониженном давлении, 29
- пероксиды, 204
- плоды
  - аниса, 33
  - кориандра, 33
  - тмина, 33
- почки
  - берёзы, 33
  - смородины, 33
  - тополя, 33
- полиакрилат, 57
- полидиметилсилоксан, 57, 59, 69, 90
- полимеризация, 28, 213
- полиэтиленгликоль, 69, 90
- полный ионный ток, 146
- помада душистая, 30
- прессование, 184
- прессование сырья, 26
- пробоподготовка, 63, 182
  - дополнительная, 185, 186, 191
  - отделение кислот, 193
  - перегонка, 186
  - хроматография, 189
- рацемизация, 212
  - филифолонa, 205
  - хризантенонa, 205
- репелленты, 17
- роза дамасская, 29
- сало
  - говяжье, 30
  - свиное, 30
- семейство
  - Аноновых, 23
  - Астровых, 23
  - Гераниевых, 23
  - Губоцветных, 23
  - Зонтичных, 23
  - Имбирных, 23
  - Кипарисовых, 23
  - Лавровых, 23
  - Маслиновых, 23
  - Миртовых, 23
  - Мускатниковых, 23
  - Перцевых, 23
  - Розоцветных, 23
  - Рутовых, 23
  - Санталовых, 23
  - Сельдерейных, 23
  - Сложноцветных, 23
  - Сосновых, 23
- семена

абрикоса, 33  
 сесквитерпены, 26  
 сесквитерпеноиды, 173, 174  
 сигнальные вещества, 17  
 синомон, 17  
 смоляные ходы, 35  
 соединения  
   алифатические, 177  
   ароматические, 180  
 сорго лимонное, 33  
 стандарт внутренний, 177  
 стерины, 175  
 супрессанты, 17

термодесорбция, 56  
 термодеструкция, 28  
 термоизомеризация, 196  
 терпены, 172  
 терпеноиды, 172  
 тритерпеноиды, 175

фармакопея, 24, 36  
 феромоны, 18  
 фиалка, 26  
 филогения, 21  
 фитоалексины, 19  
 фитонциды, 20  
 фитостерины, 175  
 флоразол, 32  
 флорентийская вода, 28, 31  
 флорентийская склянка, 38  
 флорентинная вода, 28  
 фотоизомеризация, 197  
 фотоциклизация, 197  
 фугитивность, 67

хемотаксономия, 19  
 хроматография  
   двумерная, 108  
   газо-жидкостная, 66  
   распределительная, 66  
   газо-жидко-твёрдофазная, 66  
   газовая, 66  
   адсорбционная, 66  
   капиллярная, 66  
   микропрепаративная, 107  
   препаративная, 106  
   гибридные методы, 105

колоночная, 189  
 многомерная, 108  
 тонкослойная, 189

цветки  
   розы, 33  
   жасмина, 33  
 цветочный конкрет, 31  
 циклизация  
   гермакрена D, 208  
 цитварное семя, 33  
 цитрусовые, 33

эфирь  
   винилдиметилсилиловые, 176  
   метилы  
     тритерпеновых кислот, 175  
   триметилсилиловые, 175  
   зоостеринов, 176  
   получение, 176  
   тритерпеноидов, 176  
   фитостеринов, 176  
   трет-бутилдиметилсилиловые,  
   176  
   получение, 176

экскреты, 33  
 экстракция  
   двойная, 48, 183  
   органическими растворителями,  
   52, 184  
   парами органического  
   растворителя, 183  
   перегретым паром, 49  
   суперкритическая, 26  
   суперкритическими флюидами,  
   184  
   твёрдофазная, 53, 54, 185

экстрэйт, 30  
 экстрэйт спиртовый, 31  
 эндопероксиды, 204  
 эпидермис, 34

---

allelochemicals, 18  
 allelopathic effects, 18  
 allelopathy, 18  
 allomones, 17  
 AMDIS, 151, 158, 169, 171

возможности, 153

*Annonaceae*, 23

antibiotics, 17

antifeedants, 17

antixenotics, 17

*Apiaceae*, 23

artifact, 14

*Asteraceae*, 23

*ChemStation*, 150, 158, 159, 167

возможности, 153

*Compositae*, 23

*Cupressaceae*, 23

deconvolution, 171

deterrents, 17

g-pack value, 86

*Geraniaceae*, 23

*Gramineae*, 23

hydro diffusion, 27

kairomone, 17

*Labiatae*, 23

*Lauraceae*, 23

*MassFinder*, 152, 158, 159, 169

интерфейс, 152

возможности, 153

*Myristicaceae*, 23

*Myrtaceae*, 23

*NIST MS Search*, 158, 159

*Oleaceae*, 23

pheromones, 18

phytoalexins, 19

*Pinaceae*, 23

*Piperaceae*, 23

precolum, 108

repellents, 17

*Rosaceae*, 23

*Rutaceae*, 23

*Santalaceae*, 23

semiochemicals, 17

supressants, 17

synomone, 17

*Umbelliferae*, 23

volatiles

permanent gases, 67

semi-volatile compounds, 67

volatile compounds, 67

*Zingiberaceae*, 23

# Указатель соединений

масс-спектры которых приведены в Главе 5

Номера соединений по *Chemical Abstract Service*

CAS No	стр.				
		000084-66-2	618	000095-48-7	300
		000084-69-5.	733	000095-63-6.	290
000057-10-3..	749	000084-74-2...	748	000096-41-3.	236
000060-12-8.	323	000086-81-7	623	000097-53-0.	453
000060-33-3...	766	000087-20-7	580	000097-85-8.	256
000066-25-1..	239	000087-44-5.	495	000097-87-0.	267
000067-63-0..	230	000088-29-9.	733	000097-89-2.	538
000071-23-8.	231	000089-47-4.	598	000098-00-0.	245
000071-36-3...	232	000089-78-1.	358	000098-01-1..	241
000071-41-0...	234	000089-80-5.	346	000098-55-5.	369
000075-65-0.....	230	000089-81-6..	402	000098-82-8.	259
000075-85-4.	232	000089-82-7	396	000098-86-2.	302
000076-22-2..	340	000089-83-8.	420	000099-85-4.	300
000076-49-3..	417	000090-02-8.	296	000099-86-5.	289
000076-50-6.	568	000090-05-1	312	000099-87-6.	290
000077-42-9.	688	000091-20-3.	362	000099-89-8.	390
000077-54-3.	711	000091-64-5	502	000100-41-4	246
000078-35-3.....	462	000093-08-3...	629	000100-51-6.	293
000078-36-4.....	495	000093-15-2..	486	000100-52-7	268
000078-59-1	328	000093-28-7	576	000101-48-4....	387
000078-70-6..	317	000093-51-6..	370	000101-86-0	705, 712
000078-83-1	232	000093-58-3...	314	000103-23-1..	771
000078-92-2	231	000093-89-0.	356	000103-26-4.	470
000079-77-6..	540	000093-92-5.	373	000103-28-6.	424
000079-92-5..	266	000094-46-2	505	000103-37-7	447
000080-26-2.	448	000094-47-3..	731	000103-38-8.	480
000080-54-6...	575	000094-59-7	418	000103-41-3.	764
000080-56-8.	261	000095-13-6.....	297	000103-45-7	403
000080-57-9	381	000095-21-6.	325	000103-48-0.	480
000080-71-7 .....	291	000095-41-0.....	447	000103-52-6.....	509

000103-54-8.....	512	000109-43-3.....	768	000118-58-1.	734
000103-56-0	586	000109-52-4.	248	000118-65-0.....	489
000103-59-3..	610	000110-19-0.	235	000118-71-8.	322
000103-61-7	642	000110-27-0...	726	000119-36-8.	371
000103-73-1.	278	000110-39-4....	476	000120-14-9.	536
000103-95-7	524	000110-43-0	250	000120-50-3.....	438
000104-50-7	403	000110-45-2...	236	000120-51-4.	711
000104-57-4	307	000110-54-3.	231	000120-72-9	421
000104-61-0	455	000110-93-0.	275	000120-92-3..	237
000104-62-1	360	000111-12-6.....	378	000122-00-9.....	363
000104-65-4..	450	000111-14-8.	308	000122-03-2.....	396
000104-67-6.	604	000111-27-3.	246	000122-62-3.	781
000104-93-8..	289	000111-65-9...	238	000122-63-4...	404
000105-46-4.	234	000111-66-0.	237	000122-70-3...	449
000105-85-1	413	000111-70-6.	270	000122-78-1.....	297
000105-86-2..	426	000111-71-7	253	000123-11-5	402
000105-87-3..	470	000111-84-2.	252	000123-32-0.	257
000105-90-8	532	000111-87-5.	304	000123-35-3.	277
000105-91-9	519	000112-05-0....	414	000123-42-2.....	242
000105-95-3..	756	000112-06-1	325	000123-51-3.....	233
000106-02-5.	727	000112-12-9...	422	000123-66-0.....	281
000106-21-8.	375	000112-14-1	382	000123-86-4.	239
000106-22-9.	391	000112-17-4.	488	000123-92-2.	247
000106-23-0..	346	000112-23-2.	292	000124-06-1...	720
000106-24-1..	401	000112-30-1...	409	000124-07-2.	362
000106-25-2..	392	000112-31-2.	380	000124-11-8.	250
000106-26-3.	396	000112-32-3.	332	000124-13-0..	283
000106-28-5.....	729	000112-39-0.	744	000124-18-5.	281
000106-30-9	316	000112-40-3...	377	000124-19-6.	319
000106-44-5.	306	000112-41-4.	370	000124-25-4.	630
000106-68-3.	275	000112-42-5.	461	000124-76-5.	348
000107-18-6....	230	000112-44-7	429	000127-41-3.	500
000107-75-5	419	000112-53-8.	532	000127-91-3.	273
000108-50-9	257	000112-54-9	488	000128-37-0.	563
000108-67-8.	277	000112-63-0.	764	000128-51-8.	497
000108-87-2..	233	000112-88-9..	718	000134-28-1	692
000108-88-3..	235	000112-95-2.	763	000134-96-3...	657
000108-93-0.....	249	000112-95-8....	753	000137-32-6.....	234
000108-94-1	251	000115-71-9..	667	000140-11-4.	353
000109-08-0.....	240	000115-95-7	402	000140-26-1.	545
000109-15-9	446	000115-99-1	385	000140-27-2.....	673
000109-19-3.....	298	000116-04-1.	518	000140-29-4.	337
000109-20-6..	628	000116-53-0...	243	000140-67-0.	376
000109-29-5.....	730	000117-81-7.....	777	000141-06-0...	280
				000141-12-8.....	456
				000141-14-0.	510
				000141-16-2.....	576

000141-27-5.	409	000484-31-1	638	000523-80-8.	673
000141-79-7	238	000487-06-9...	750	000527-84-4.	295
000142-50-7	581	000487-11-6	594	000528-79-0.	451
000142-60-9	427	000487-12-7	653	000529-01-1	409
000142-62-1	278	000488-05-1.....	378	000529-05-5.	695
000142-82-5...	233	000488-10-8.	481	000529-16-8..	249
000142-92-7	287	000488-97-1	248	000531-59-9..	693
000143-08-8.	356	000489-39-4..	506	000532-65-0.	660
000143-13-5	430	000489-40-7	489	000535-77-3.	290
000143-28-2.	761	000489-86-1.	619	000536-59-4..	424
000150-84-5...	451	000490-99-3.	364	000536-60-7	421
000150-86-7	765	000491-01-0.	353	000538-67-5.	772
000151-05-3.	435	000491-02-1.....	369	000539-49-7	780
000298-81-7	758	000491-07-6.	352	000539-52-6.	317
000334-48-5.	459	000491-09-8.	445	000539-82-2..	253
000432-25-7	387	000495-60-3.	548	000540-07-8.	419
000459-80-3..	454	000495-61-4.	560	000541-85-5..	264
000464-17-5.	253	000495-74-9...	645	000544-76-3.	620
000465-24-7	620	000498-16-8.	355	000546-28-1..	494
000465-28-1..	619	000499-71-8.	399	000546-43-0.	741
000465-31-6...	343	000499-74-1...	403	000546-49-6..	302
000469-27-2	686	000499-75-2.	426	000547-60-4.	350
000469-61-4.	489	000499-97-8..	282	000547-61-5.	336
000469-91-0..	483	000500-00-5	274	000552-02-3..	617
000469-92-1.	453	000500-02-7	366	000554-61-0.	281
000470-17-7	745	000502-56-7	304	000555-10-2	291
000470-40-6.....	501	000502-61-4.....	559	000556-24-1	235
000470-67-7	288	000503-74-2.	242	000557-00-6.	266
000470-82-6..	293	000505-69-2.	729	000560-32-7	520
000471-84-1	265	000506-42-3	762	000562-74-3..	361
000472-97-9.	605	000507-70-0.	353	000564-20-5.	762
000473-04-1	679	000508-32-7	258	000564-94-3....	372
000473-06-3	330	000511-15-9	773	000576-26-1	321
000473-13-2..	547	000511-59-1.	523	000577-27-5.	626
000473-15-4	651	000512-61-8.	494	000586-62-9.	311
000473-16-5	654	000514-15-8.....	319	000586-63-0..	311
000475-20-7	487	000514-51-2.....	467	000586-67-4.	303
000481-34-5.	656	000514-94-3.	255	000586-81-2....	377
000482-48-4.	757	000514-96-5.	274	000586-82-3.	335
000483-75-0..	537	000515-00-4....	375	000589-59-3.	285
000483-76-1	574	000515-03-7	770	000589-98-0.	279
000483-78-3	669	000515-13-9.	477	000591-68-4..	314
000484-12-8.	767	000515-17-3.	582	000593-45-3.	720
000484-20-8.....	759	000520-74-1.....	550	000596-84-9.	752
				000596-85-0.	760
				000607-91-0..	571
				000617-50-5.....	238

000620-02-0..	269	001072-83-9.	301	001686-64-2.	774
000622-45-7	296	001073-11-6.	296	001753-35-1....	368
000623-17-6.	279	001076-56-8.	394	001757-42-2.	243
000623-19-8.	311	001079-01-2....	438	001786-08-9.	347
000623-21-2.	357	001113-29-9	758	001857-24-5	779
000624-24-8..	240	001117-59-5.	420	001871-67-6.	385
000624-41-9	247	001118-27-0.	529	001891-45-8.	652
000625-16-1	239	001120-21-4..	317	001898-13-1	744
000628-63-7	255	001120-36-1.	477	001911-78-0.	699
000628-97-7	753	001120-73-6.	254	001946-00-5.....	444
000629-33-4	260	001128-08-1	470	001963-36-6.	601
000629-50-5	425	001129-47-1	358	002050-01-3.	287
000629-59-4.	482	001134-95-8.	443	002050-09-1	346
000629-62-9	553	001135-66-6.	473	002051-50-5.	339
000629-73-2....	617	001137-12-8	459	002111-75-3.	410
000629-78-7	681	001139-17-9.	694	002142-94-1	415
000629-80-1...	724	001139-30-6.	612	002173-56-0.	369
000629-92-5.	740	001140-71-2.	614	002198-61-0..	399
000629-94-7	765	001142-85-4.	603	002230-87-7	413
000629-97-0	769	001191-16-8.	259	002270-60-2.	405
000629-99-2	779	001192-58-1....	283	002306-88-9	714
000630-01-3	780	001192-62-7	257	002345-24-6.	543
000630-02-4.	780	001195-79-5.	312	002345-26-8.	565
000630-03-5	781	001197-06-4.	393	002349-07-7	345
000638-49-3.	241	001197-07-5.	386	002349-13-5	398
000638-66-4.	756	001197-40-6.	310	002349-14-6.....	436
000639-54-9	350	001205-17-0.	598	002387-78-2...	483
000639-99-6..	591	001205-42-1.	456	002408-37-9	293
000644-30-4..	538	001209-71-8	640	002436-90-0	265
000644-49-5..	246	001222-05-5	731, 732	002437-25-4.	543
000646-31-1	777	001235-74-1.	775	002437-56-1	420
000659-70-1	320	001413-55-4.	414	002442-10-6...	324
000666-84-2..	777	001438-66-0.	770	002445-67-2.	284
000706-14-9..	529	001438-94-4.	363	002445-69-4.	288
000776-99-8..	608	001461-03-6...	553	002445-72-9	299
000821-55-6..	299	001551-43-5.	437	002445-77-4.	322
000821-95-4....	313	001575-57-1	270	002445-78-5.	320
000869-08-9	274	001599-67-3	769	002463-77-6.....	455
000887-08-1	647	001669-44-9.....	295	002548-87-0...	301
000928-96-1..	245	001678-82-6....	276	002601-13-0.	401
000932-16-1	304	001686-14-2.	315	002639-63-6.....	370
000933-05-1	264	001686-15-3...	425	002649-64-1	735
001002-33-1	240	001686-56-2.	748	002649-68-5.	760
001009-14-9.....	450	001686-61-9.....	745	002765-11-9.	685
				002785-87-7	458
				002835-39-4.	262
				002867-05-2.....	260



002883-98-9	674	004466-24-4.	251	005989-27-5...	292
002986-54-1	556	004485-09-0...	305	005989-33-3...	312
003016-19-1	338	004501-58-0.	331	006064-27-3.	461
003033-23-6..	323	004545-68-0.....	514	006138-88-1	427
003194-15-8....	286	004584-23-0.	341	006259-76-3..	670
003310-02-9....	338	004610-69-9.	465	006261-18-3..	478
003321-66-2...	576	004613-37-0.	318	006321-45-5	275
003338-55-4..	295	004630-07-3.	545	006378-65-0.	473
003387-41-5..	272	004675-87-0.....	236	006379-72-2..	550
003391-86-4....	273	004755-33-3.	273	006380-24-1..	521
003452-07-1	752	004864-61-3.....	331	006380-28-5	463
003465-88-1	358	004887-30-3.	611	006704-50-3..	773
003479-89-8....	271	004959-35-7	336	006728-26-3.....	245
003569-10-6.....	734	004966-14-7	774	006750-03-4..	383
003570-28-3	739	005090-61-9..	563	006753-98-6.....	519
003658-77-3.	302	005153-92-4.....	738	006790-58-5..	707
003658-93-3.....	315	005205-07-2.	248	006813-05-4..	475
003681-71-8..	285	005205-11-8.....	542	006813-21-4.	585
003691-11-0.	557	005208-59-3.	471	006892-80-4.	621
003691-12-1	507	005258-11-7	331	006902-73-4.	339
003777-69-3...	277	005273-86-9.....	635	006902-91-6.	679
003779-61-1.....	298	005286-38-4.....	401	006931-54-0.	347
003796-70-1.....	517	005353-15-1.	604	006938-48-3....	485
003853-83-6..	515	005451-52-5.....	440	006980-46-7	548
003855-14-9.	768	005451-80-9..	474	007212-40-0..	329
003856-25-5	464	005451-99-0.....	389	007216-56-0.	332
003886-78-0.	335	005454-12-6..	675	007299-40-3.	352
003913-81-3.....	405	005454-22-8..	587	007299-41-4.	340
003915-83-1	605, 612	005502-88-5.	289	007299-42-5..	354
004028-60-8.....	330	005502-88-5.	289	007392-19-0..	271
004043-71-4.....	463	005793-28-2.	723	007460-74-4.....	586
004057-31-2.....	388	005837-78-5.....	263	007492-41-3.....	391
004080-46-0.	267	005888-02-8.....	490	007540-53-6.....	636
004177-16-6...	262	005910-89-4.....	259	007549-41-9..	600
004179-20-8...	617	005921-82-4.....	298	007712-79-0	335
004180-23-8.	417	005937-11-1.....	646	007764-50-3	376, 398
004192-77-2.	526	005945-72-2...	657	007774-44-9.....	413
004221-98-1.....	284	005948-04-9...	379	007774-65-4....	532
004265-25-2..	321	005956-05-8.	679	007779-73-9..	571
004313-03-5.	286	005956-09-2.....	549	007785-33-3..	682
004351-54-6.....	269	005956-12-7	586	007786-61-0.....	431
004407-36-7	429	005978-70-1	280	009031-02-5.....	564
004431-01-0.	699	005986-49-2.	601	010032-02-7	707
004437-22-3.....	426	005986-55-0.....	658	010032-13-0..	397
		005989-08-2.....	449	010032-15-2	395
				010067-28-4..	710
				010219-71-3.....	639

010281-53-5.	270	015423-57-1	595	019013-07-1.	650
010339-55-6..	363	015706-73-7	297	019407-28-4.	761
010361-39-4.	511	015707-23-0	283	019419-67-1.	583
010402-47-8..	655	015707-34-3.....	310	019431-80-2.	645
010471-96-2..	563	015727-77-2.	242	019435-97-3.....	650
010482-65-2.	697	015764-04-2..	728	019713-73-6.	428
010486-19-8.	561	015826-82-1	303, 316	019888-33-6.....	623
010522-34-6.	512	016196-32-0.	680	019888-34-7	630
010588-10-0	300	016203-25-1.	722	019889-99-7	365
013019-16-4.	462	016223-63-5..	700	019912-62-0.....	647
013019-22-2	406	016409-45-3.	423	019912-67-5.....	640
013062-00-5.	567	016409-46-4.	568	019912-83-5.....	556
013151-06-9	244	016491-36-4.	367	020019-64-1...	267
013211-15-9...	309	016587-71-6....	447	020082-17-1.....	418
013360-61-7	544	016661-00-0	467	020085-11-4.....	533
013360-64-0.	280	016721-39-4.	380	020085-93-2.	509
013360-65-1	307	016812-40-1	351	020129-39-9	635
013368-65-5.	266	016930-96-4.	439	020185-16-4.	250
013466-78-9	286	016982-00-6.	557	020298-69-5.	423
013474-59-4.	503	017066-67-0	540	020298-70-8.	433
013493-97-5.	254	017194-58-0.	689	020303-60-0...	622
013540-79-9.	588	017283-81-7	506	020307-83-9.	572
013601-88-2..	771	017334-55-3.	502	020307-84-0.....	442
013678-60-9	389	017627-41-7	435	020482-11-5.....	616
013679-41-9	386	017627-76-8.	443	020489-45-6...	655
013744-15-5.	478	017699-14-8.	448	020777-39-7	421
013837-75-7	333	017910-09-7	551	020777-40-6.....	434
013925-00-3	258	018138-04-0	347	020777-41-7	425
013925-03-6..	279	018138-05-1	349	020777-45-1	429
013925-07-0.....	309	018252-44-3.	501	021149-19-9.	294
013925-08-1....	288	018362-97-5.	263	021284-22-0.....	647
013925-09-2.....	287	018368-95-1	323	021290-09-5.	355
014009-71-3.....	356	018383-70-5.	260	021391-84-4..	368
014371-10-9..	408	018431-82-9.	535	021391-98-0	411
014575-74-7	324	018444-79-6.....	724	021391-99-1..	588
014667-55-1....	282	018444-94-5.....	515	021414-53-9.....	773
014753-08-3....	496	018479-51-1	334	021624-36-2.....	641
014912-44-8...	460	018479-58-5.	306	021651-53-6.....	478
015051-81-7	636	018675-33-7	374	021651-62-7	454
015186-51-3..	316	018675-34-8.	390	021653-19-0.....	344
015352-77-9	665	018675-35-9	383	021662-09-9.	374
015358-88-0..	359	018794-84-8.	521	021698-46-4.	577
015358-91-5	404	018829-55-5.	268	021747-46-6.	549
015361-99-6.....	620	018829-56-6.....	350	021964-44-3...	308
				022047-26-3.....	327
				022047-27-4.....	324
				022387-74-2.....	716

022451-73-6...	662	028152-91-2.	684	035154-45-1...	394
022460-53-3.	348	028219-61-6.	594	035241-40-8..	763
022469-52-9	457	028290-20-2.	534	035408-04-9..	338
022472-79-3.	384	028305-60-4...	629	035470-57-6.	547
022472-80-6...	391	028387-44-2.	557	035712-45-8.	570
022539-72-6	439	028400-12-6...	550	035852-46-1	416
022567-17-5.	531	028477-64-7	533	036262-09-6..	264
022626-43-3.	390	028624-28-4...	544	036262-12-1..	328
022627-95-8.	327	028908-26-1...	577	036577-33-0..	511
022841-82-3	427	028908-27-0...	542	036653-82-4....	736
023262-34-2.	604	028908-28-3...	541	036720-01-6.	408
023361-72-4.	294	028974-97-9.	510	037064-20-3.	265
023361-78-6	271	028976-67-2	562	037172-32-0..	700
023445-02-5.	565	028976-68-3.	536	038043-83-3.	326
023726-93-4.....	471	029135-27-1	412	038049-26-2.	375
023986-74-5.	537	029171-20-8.	313	038230-60-3.	546
024035-43-6.....	775	029428-84-0.	737	038284-26-3....	645
024048-44-0.	527	029461-25-4.	772	038284-27-4.	314
024173-71-5	674	029548-14-9.	384	038651-65-9	336
024173-81-7	671	029803-81-4..	339	038758-02-0...	581
024405-58-1..	625	029803-82-5.	328	038981-64-5.	349
024545-81-1	357	029837-12-5...	547	039029-41-9	566
024703-35-3.	552	029873-99-2.	504	039555-18-3.	694
024717-85-9	661	029957-43-5.....	319	040716-66-3.	598
024817-51-4.	541	030021-74-0.	535	041239-49-9.	252
024851-98-7	656	030199-26-9	706	041268-41-1.	416
025152-84-5..	434	030434-54-9.	308	041432-70-6.	484
025152-85-6.	602	030951-17-8.	633	041469-46-9..	399
025246-27-9.	525	031145-21-8.	513	041519-23-7	341
025415-62-7	342	031906-04-4.	659	041702-63-0.	552
025428-43-7	676	031983-22-9.	554	041720-62-1	359
025428-44-8	720	032210-23-4	441, 458	041929-05-9	574
025532-78-9	514	032214-91-8.	688	041943-81-1	680
025679-28-1.	400	032226-54-3.....	466	043219-98-3.	344
025859-51-2..	269	032531-56-9.....	443	050277-34-4.	599
026127-98-0.....	282	032665-23-9.....	252	050764-55-1	394
026184-88-3.	654	033467-73-1.....	258	050862-12-9.	441
026259-79-0	538	033746-70-2.	244	050894-66-1..	484
026560-14-5....	548	033933-72-1	322	051352-68-2.	406
027198-63-6..	651	034233-60-4.	771	051371-47-2.....	613
027625-35-0	318	034341-28-1	433	051766-65-5..	575
027642-41-7	755	034341-29-2.	452	053111-25-4.	535
027898-42-6..	769	034350-53-3..	373	053584-68-2..	708
028102-79-6.....	665	034995-77-2.....	305	053585-13-0..	579
				053643-42-8	644, 654
				054410-94-5.	327
				054707-47-0.....	697

054750-69-5..	285	064417-24-9	622	079081-90-6.	683
054750-70-8.	278	064519-21-7	688	079120-98-2.	490
054868-48-3.	457	064727-43-1	492	079236-29-6.	741
054911-12-5.....	570	065372-78-3.....	472	079507-88-3.	357
054933-91-4.	392	065405-79-0.	320	080286-58-4..	729
055418-52-5.	618	065882-79-3.	675	080514-13-2...	355
055528-90-0.	666	066113-06-2.	276	080931-08-4.	611
055538-61-9...	549	066327-54-6..	554	080931-09-5.	440
055590-83-5..	349	066512-59-2.	670	081186-23-4.	715
055719-85-2	615	066576-71-4.	249	081203-57-8.	758
055722-60-6....	351	067634-25-7	418, 432	081678-53-7	387
056192-70-2....	687	067801-64-3.	503	081782-77-6.	408
056423-40-6.	474	067843-79-2.	692	081944-08-3.	721
056469-36-4..	303	067987-89-7	728	082468-90-4.	585
056469-37-5	299	068039-26-9	337	082508-15-4.	663
056500-47-1	569	068263-68-3	591	084236-04-4.	398
056633-28-4..	515	068330-80-3	597	084249-42-3.....	696
056684-96-9.	531	068832-35-9...	528	085611-33-2	686
056684-97-0	466	070005-95-7	254	086833-99-0.	520
056694-87-2.	412	070286-20-3	333	087745-29-7	713
056752-50-2.	419	070332-15-9.	556	087745-31-1.	551
056922-73-7	365	071213-92-8.	747	088034-74-6.	678
057074-37-0.....	404	072188-51-3.	631	088197-58-4.	677
057082-24-3.	682	072203-99-7	615	088395-49-7	637
057129-54-1	364	072441-70-4.	704	088424-68-4...	646
057549-92-5.	479	072646-95-8.	558	090663-13-1	593
057549-93-6	462	072917-31-8.	667	090695-37-7	570
057590-19-9	310	072937-55-4.	580	091050-14-5.	668
057819-73-5	631	073088-51-4..	668	092691-77-5.....	644
058319-06-5.	486	073209-42-4	572	092760-17-3.	616
058560-59-1	599	073365-77-2.	632	094607-48-4.	333
058985-73-2..	674	073366-18-4.	432	094669-99-3.	642
059230-57-8	496	074284-56-3.	463	099805-46-6.	666
059905-53-2.	341	074311-15-2	486	099805-47-7	479
059905-54-3.	348	074410-10-9	366	099805-53-5...	741
060269-11-6...	492	074841-87-5.	606	099805-54-6...	709
060269-14-9	497	076649-23-5.	301	099805-57-9...	602
060783-31-8.	343	076681-73-7	690	099805-59-1.....	700
061307-73-1	513	077171-55-2.	607	099881-54-6.	714
061824-50-8.	621	078148-59-1	675	099881-55-7	703
062065-10-5.....	621	078173-38-3.	386	103109-04-2...	632
062181-90-2..	407	078204-62-3.	565	104188-15-0.....	256
062346-22-9..	649	078259-41-3..	671	107602-52-8.	534
064180-68-3.....	653	078392-83-3.....	615	107602-53-9.....	523
				108549-47-9.	683
				108549-48-0...	678
				108597-90-6.....	411

108645-54-1	713	117421-32-6.	307	136376-06-2.	491
109010-12-0.	411	118173-08-3.	633	138752-23-5..	446
111850-00-1	552	120707-27-9	641	138752-24-6.	436
111900-50-6.	518	121468-66-4.	342	143785-42-6..	544
111900-51-7	516	122346-20-7	699	147663-93-2.....	589
112766-61-7	630	123123-37-5.....	569	148709-42-6...	578
112766-62-8.	581	127156-28-9.	750	159407-35-9.	476
115403-96-8.	582	127760-81-0.....	695	189165-77-3.	516
115403-97-9	609	131717-65-2.....	610	199115-09-8.	575
115403-98-0.	573	131830-35-8.	573	199115-10-1	585
115403-99-1	596	132032-86-1	739	211237-38-6..	530
116538-30-8	606	134107-13-4..	599	217650-27-6.....	643
117197-08-7	614	136296-38-3...	500	235421-59-7	664

## Перечень веществ в алфавитном порядке

название соединения.	стр.
1,8-cineol, 2-exo-hydroxy-.	389
1,8-cineol, 3-exo-hydroxy-	395
2-naphtyl methyl ketone	629
5,8-cyclocaryophyll-4-ene, (1 <i>R</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	457
abienol, <i>cis</i> -	766
abieta-7,13-dien-3-one	772
abietadiene.	763
abietal.	773
abietal, 4- <i>epi</i> -	771
abietol.	777
abietol, 4- <i>epi</i> -	775
acetophenone.	302
aciphyllene	551
aciphyllic acid	736
aciphyllyl alcohol	713
acora-3,10(14)-diene	523
acora-3,9-diene	512
acoradiene, $\alpha$ -	527
acoradiene, $\beta$ -	533
acorafuran..	697
acoranone (isomer 1)	650
acoranone (isomer 2)	665
acorenol (isomer)	672
acorenol acetate (isomer) .....	708

acorenol acetate	703
acorenol	661
acorenone	679
acorenone, 4- <i>epi</i> -	670
acorone	723
acorone, <i>epi</i> -	722
agarofuran, $\alpha$ -	586
agarofuran, dihydro- $\beta$ - (diastereomer)....	542
agarofuran, dihydro- $\beta$ -.....	549
agathadiol	779
agathlal, <i>iso</i> -	778
ajanol	715
alantolactone	741
alantolactone, <i>iso</i> -	745
alaskene, $\alpha$ - (=acoradiene, $\gamma$ -)	550
alismol	648
alloaromadendr-9-ene..	543
allyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate	584
allyl 2-methylbutanoate..	261
allyl 3-methylbutanoate.	262
allyl alcohol	230
allyl isobutanoate..	242
allyl pentanoate	275
ambroxide	707
amorph-4-en-7-ol	643
amorpha-4,11-diene.	534
amorphene, $\alpha$ -..	537
amorphene, $\delta$ -	558
amorphene, $\gamma$ -	548
anethol, <i>cis</i> -	400
anethol, <i>trans</i> -.	417
anis aldehyde.	402
anisole, <i>para</i> -methyl-.....	289
apiol.	673
ar-curcumene.	538
arbusculone, <i>cis</i> -.....	299
arbusculone, <i>trans</i> -	303
aristolochene	539
aristolochene, 4,5-di- <i>epi</i> -.....	531
aromadendrene	506
aromadendrene, allo-	525
arteannuic acid	729
artedouglasia oxide A..	582
artedouglasia oxide B.....	609

artedouglasia oxide C..	573
artedouglasia oxide D	596
artemidin, ( <i>E</i> )-	725
artemidin, ( <i>Z</i> )-...	737
artemisia alcohol 2-methyl butanoate (diastereomer)	455
artemisia alcohol 2-methyl butanoate	456
artemisia alcohol 3-methyl butanoate	461
artemisia alcohol 3-phenylpropionate..	734
artemisia alcohol acetate.....	358
artemisia alcohol butanoate.	440
artemisia alcohol propionate	400
artemisia alcohol.	310
artemisia ketone.	302
artemisia triene..	260
asarone, $\gamma$ -	604
asarone, ( <i>E</i> )-	674
asarone, ( <i>Z</i> )-	635
ascaridol, <i>iso</i> -..	428
atlantone, ( <i>E</i> )- $\alpha$ -	713
atlantone, ( <i>E</i> )- $\gamma$ -	683
atlantone, ( <i>Z</i> )- $\alpha$ -	687
atlantone, ( <i>Z</i> )- $\gamma$ -	678
austrolol.....	390
bacdanol	594
barbatene, $\alpha$ -	488
barbatene, $\beta$ -	508
bazzanene, <i>iso</i> -	505
benzaldehyde.	268
benzaldehyde, 2,3,4-trimethyl-	452
benzaldehyde, 2,3,6-trimethyl-	433
benzaldehyde, 3,4,5-trimethoxy-	623
benzaldehyde, 3-isopropyl-	388
benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	657
benzene, 1-allyl-2,3,4,5-tetramethoxy-	620
benzene, 1-methoxy-4-(penta-2,4-diynyl)-	588
benzofuran, 2-methyl-	321
benzofuran, 3,6-dimethyl-	382
benzyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate.	757
benzyl 2-methylbutanoate	474
benzyl 3-methylbutanoate	480
benzyl acetate....	353
benzyl alcohol...	293
benzyl benzoate	711
benzyl butanoate.....	447

benzyl cinnamate .....	764
benzyl cyanide .....	337
benzyl formate	307
benzyl isobutanoate	424
benzyl pentanoate ...	511
benzyl propionate.	404
benzyl salicylate	734
benzyldiacetylene ...	416
bergamotene, <i>cis</i> - $\alpha$ -	492
bergamotene, <i>trans</i> -, $\alpha$ - .....	503
bergamotol, ( <i>E</i> )- $\alpha$ - <i>trans</i> -	685
bergamotol, ( <i>Z</i> )- $\alpha$ - <i>trans</i> -	678
bergapten	759
bergapten, <i>iso</i> -	757
bicyclo-4(15)-oppositene	477
bicycloelemene.	443
bicyclogermacrene	552
bicylosesquiphllandrene	546
birkenal	508
birkenol	571
birkenyl acetate.	642
bisabolene, $\beta$ -	560
bisabolene, ( <i>E</i> )- $\alpha$ -	587
bisabolene, ( <i>E</i> )- $\gamma$ -	579
bisabolene, ( <i>Z</i> )- $\gamma$ -	567
bisabolene, ( <i>Z</i> )-, $\alpha$ -	556
bisabolol acetate, $\alpha$ -	721
bisabolol acetate, <i>epi</i> - $\alpha$ -	720
bisabolol formate, $\alpha$ -..	716
bisabolol formate, <i>epi</i> - $\alpha$ -..	715
bisabolol isobutanoate, $\alpha$ -.	742
bisabolol isobutanoate, <i>epi</i> - $\alpha$ -...	742
bisabolol oxide B, $\alpha$ -.	654
bisabolol propionate, $\alpha$ -..	738
bisabolol propionate, <i>epi</i> - $\alpha$ -.	736
bisabolol, $\alpha$ -	676
bisabolol, $\alpha$ -, <i>epi</i> -..	675
bisabolol, $\beta$ -	665
bisabolol, <i>epi</i> - $\beta$ -	664
bisabolone oxide A, $\alpha$ - ....	674
bisabolone, (6 <i>S</i> ,7 <i>R</i> )-	704
borneol.	353
borneol, <i>iso</i> -.	348
bornyl 2-methylbutanoate .....	559



bornyl 3-methylbutanoate	568
bornyl 3-methylbutanoate, <i>iso</i> -	571
bornyl acetate.	417
bornyl butanoate	527
bornyl formate.	391
bornyl hexanoate	661
bornyl isobutanoate.	492
bornyl pentanoate	600
bornyl propionate.	464
bornylene.	253
bourbonene, $\beta$ -	471
bourbonene, $\beta$ -, 1,5-di- <i>epi</i> -.	472
buddledin C	649
bulnesene, $\alpha$ -	557
bulnesol	662
but-2-en-1-ol, 2-methyl-.	236
butan-2-one, 1-acetyloxy-	270
butanoic acid, 2-methyl-	243
butanol, 2-	231
butanol, 2-methyl-	234
butanol, <i>tert</i> -	230
butanol, <i>iso</i> -.	232
butanol, <i>n</i> -	232
butyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, 2-	613
butyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, <i>iso</i> -	626
butyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, <i>n</i> -.	649
butyl 2-methylbutanoate, 2-	274
butyl 2-methylbutanoate, 2-methyl-	320
butyl 2-methylbutanoate, <i>tert</i> -	256
butyl 2-methylbutanoate, <i>iso</i> -.	284
butyl 2-methylbutanoate, <i>n</i> -	297
butyl 3-methyl-2-butenolate, <i>iso</i> -	308
butyl 3-methylbutanoate, 2-	276
butyl 3-methylbutanoate, 2-methyl-.	322
butyl 3-methylbutanoate, <i>tert</i> -	261
butyl 3-methylbutanoate, <i>iso</i> -.	285
butyl 3-methylbutanoate, <i>n</i> -	298
butyl acetate, 2-	234
butyl acetate, 2-methyl-	247
butyl acetate, <i>iso</i> -	235
butyl acetate, <i>n</i> -.	239
butyl benzoate, <i>iso</i> -.	438
butyl formate, 2-methyl-	237
butyl hexanoate, 2-methyl- .....	401

butyl hexanoate, 3-methyl-	399
butyl isobutanoate, 2-	251
butyl isobutanoate, 2-methyl-	288
butyl isobutanoate, 3-methyl-	287
butyl isobutanoate, <i>tert</i> -	241
butyl isobutanoate, <i>iso</i> -.....	256
butyl isobutanoate, <i>n</i> -	267
butyl pentanoate, 2-	294
butyl pentanoate, 2-methyl-.....	349
butyl pentanoate, <i>tert</i> -..	271
butyl pentanoate, <i>iso</i> -	300
butyl pentanoate, <i>n</i> -.....	314
butyl senecioate, <i>n</i> -.	329
butylidene phtalide, ( <i>E</i> )-	690
butylidene phtalide, ( <i>Z</i> )-.....	667
butylphthalide.....	653
cabreuva oxide B	523
cabreuva oxide D	534
cadalene.	669
cadin-4-ene, 1,8-epoxy-	593
cadina-1(10),4-dien-8 $\alpha$ -ol	677
cadina-1(6),4-diene, <i>trans</i> -	533
cadina-1,4-diene, <i>cis</i> -	547
cadina-1,4-diene, <i>trans</i> -	581
cadina-3,10(15)-dien-5 $\beta$ -ol	673
cadina-3,10(15)-dien-5-one..	656
cadina-4 $\beta$ ,10 $\alpha$ -diol....	710
cadina-4(14),10(15)-dien-5 $\alpha$ -ol	652
cadina-4(14),10(15)-dien-5 $\beta$ -ol	671
cadina-4,10(15)-dien-9 $\beta$ -ol	696
cadinene, $\alpha$ -	585
cadinene, $\delta$ -	574
cadinene, $\gamma$ -	566
cadinene, diepoxy- $\delta$ -	664
cadinol acetate, $\delta$ -	717
cadinol butanoate, $\delta$ -	749
cadinol formate, $\delta$ -.....	707
cadinol isobutanoate, $\delta$ -.....	742
cadinol pentanoate, $\delta$ -	762
cadinol propionate, $\delta$ -.....	735
cadinol, $\alpha$ -.....	656
cadinol, $\delta$ -	650
cadinol, T-	646
calacorene, $\alpha$ - .....	588

calacorene, $\beta$ -..	599
calamene-10-one, nor-.	682
calamenene, 10,11-epoxy-	544
calamenene, 10-hydroxy-, <i>cis</i> -.....	658
calamenene, 10-hydroxy-, <i>trans</i> -	663
calamenene, <i>cis</i> -	580
calamenene, <i>trans</i> -..	572
camphene hydrate	343
camphene	266
camphenilone.	309
campholenal, $\alpha$ -	331
campholenol, $\alpha$ -	379
campholenol, $\gamma$ -	355
camphor	340
camphorene, <i>meta</i> -	747
camphorene, <i>para</i> -.	751
capillene....	550
capillin.	645
car-2-en-4-ol, <i>cis</i> -.	379
car-2-en-4-ol, <i>trans</i> -	359
car-2-en-4-one	388
car-3(10)-en-4-ol. <i>trans</i> -.....	368
car-3-en-2,5-dione.	437
car-3-en-2-one	400
car-3-en-5-one	433
caran-4-ol (isomer)	371
caran-4-ol acetate..	432
caran-4-ol	371
caran-4-one.	372
caran-4-one, 3-hydroxy-..	407
caran-4-one, <i>iso</i> -.	367
carene, 2-....	281
carene, 3-..	286
carota-5,8-diene...	530
carotol	619
carvacrol 2-methylbutanoate.....	627
carvacrol 3-methylbutanoate.	628
carvacrol acetate.	463
carvacrol butanoate.	595
carvacrol isobutanoate.....	562
carvacrol methyl ether	397
carvacrol pentanoate.	657
carvacrol propionate	529
carvacrol .....	426

carvenone	403
carveol acetate, <i>cis</i> -	456
carveol acetate, <i>trans</i> -	443
carveol, <i>cis</i> -	393
carveol, <i>trans</i> -	386
carveol, dihydro-, -iso-	383
carveol, dihydro-	375
carveol, dihydro-, <i>neo</i> -iso-.....	390
carveol, dihydro- <i>neo</i> -	374
carvone hydrate	498
carvone	398
carvone, dihydro-, <i>trans</i> -.....	379
carvotanacetone	399
caryolan-1,9 $\beta$ -diol monoacetate	741
caryolan-1,9 $\beta$ -diol	723
caryolan-1-ol acetate..	682
caryolan-1-ol.	605
caryolane	487
caryophyll-3-ene, 10(9 $\rightarrow$ 8) <i>abeo</i> -, 5,9-cyclo- (1 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> )-...	469
caryophyll-4(12)-en-5,8-dione, 13-nor-	671
caryophyll-4(12)-ene, 5,8-cyclo-(1 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	460
caryophyll-4-en-13-al, (8 <i>R</i> -)	637
caryophyll-4-en-13-al. (8 <i>S</i> -)	646
caryophyll-4-ene, 3,8-cyclo-(1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>R</i> )-	465
caryophyll-7-en-5-al, 6(5 $\rightarrow$ 4) <i>abeo</i> -..	597
caryophyll-8(13)-en-5-al, 6(5 $\rightarrow$ 4) <i>abeo</i> -....	614
caryophylla-3,7-diene (3 <i>Z</i> ,7 <i>Z</i> )-	502
caryophylla-3,8(13)-dien-5 $\alpha$ -ol acetate, (3 <i>Z</i> )-	688
caryophylla-3,8(13)-dien-5 $\beta$ -ol acetate, (3 <i>Z</i> )-	692
caryophylla-3,8(13)-dien-5 $\beta$ -ol, (3 <i>Z</i> )-	668
caryophylla-3,8(13)-dien-5-one, (3 <i>Z</i> )-	621
caryophylla-3,8(13)-diene, (3 <i>Z</i> )-...	514
caryophylla-3,8(13)-diene-5 $\alpha$ -ol, (3 <i>Z</i> )-..	658
caryophylla-4(12),8(13)-dien-5-one	605
caryophylla-4(12),8(13)-diene	500
caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\alpha$ -ol acetate.	703
caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\alpha$ -ol	645
caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\beta$ -ol acetate.....	700
caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\beta$ -ol	645
caryophyllan-5-al, 8,12-cyclo-, 6(5 $\rightarrow$ 4) <i>abeo</i> - (isomer 1)..	589
caryophyllan-5-al, 8,12-cyclo-, 6(5 $\rightarrow$ 4) <i>abeo</i> - (isomer 2).	592
caryophyllan-5-ol, 4,8-cyclo- (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> )-.	612
caryophyllan-5-ol, 4,8-cyclo-, (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> )-.	607
caryophyllan-5-ol, 4,8-cyclo-, (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-.....	596

caryophyllan-5-ol, 4,8-cyclo-, (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	610
caryophyllan-5-one, 3,8-cyclo- (1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>R</i> )-.	628
caryophyllan-5-one, 3,8-cyclo- (1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>R</i> )-	626
caryophyllan-5-one, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-	589
caryophyllan-5-one, 4,8-cyclo-, (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> )-	593
caryophyllan-5-one, 4,8-cyclo-, (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	570
caryophyllane, 3,8-cyclo-, (1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>R</i> )-.	468
caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-	492
caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, $\Delta^{5,6}$ -.	476
caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ ,13-dihydroxy-	730
caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -hydroxy-	632
caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\beta$ -hydroxy-	631
caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, 1- <i>epi</i> -	520
caryophyllane, 4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ;8 $\alpha$ ,13-diepoxy-	711
caryophyllane, 4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ;8 $\beta$ ,13-diepoxy-	713
caryophyllane, 4 $\beta$ ,5 $\beta$ ;8 $\beta$ ,13-diepoxy-	706
caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-	497
caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-, $\Delta^{5,6}$ -.	464
caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-5 $\alpha$ -hydroxy-	640
caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, $\Delta^{2,3}$ -.	567
caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, $\Delta^{4,12}$ -.	537
caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> )-	536
caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> )-.	527
caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-4 $\beta$ -acetoxy- (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> )-	710
caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-4 $\beta$ -hydroxy-	634
caryophyllane, 5 $\beta$ ,13-epoxy-4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -dihydroxy-	732
caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-4 $\alpha$ -methoxy- (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-.	704
caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-, (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	528
caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-, (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	551
caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-, 4 $\alpha$ -hydroxy-.	638
caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-4 $\alpha$ -acetoxy- (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	706
caryophyllen-8-one, 13-nor-( <i>E</i> )-	584
caryophyllen-8-one, 13-nor-( <i>Z</i> )-	590
caryophyllene epoxide, dihydro-..	616
caryophyllene oxide.	612
caryophyllene.	495
caryophyllene, 3-acetoxy- (isomer)	709
caryophyllene, 3-acetoxy-	695
caryophyllene, 3-hydroxy- (isomer 1)	636
caryophyllene, 3-hydroxy- (isomer 2)	649
caryophyllene, 6-acetoxy- (1 <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	708
caryophyllene, 6-hydroxy-, (1 <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-	629
caryophyllene, 9- <i>epi</i> -	528
caryophyllan-5-one, 3,4-epoxy- $\Delta^{8,13}$ - .....	701

caryophyllene, 12-acetoxy-	719
caryophyllene, 12-hydroxy-	663
cedrene, $\alpha$ -	489
cedrene, $\beta$ -	494
cedrene, 7- <i>epi</i> - $\alpha$ -	483
cedrol acetate.	711
cedrol butanoate.	746
cedrol formate	693
cedrol isobutanoate.	740
cedrol pentanoate.	759
cedrol propionate.	732
cedrol	624
cedroxyde-II..	684
cembra-3,7,11-trien-2-one, (1 <i>S</i> ,3 <i>Z</i> ,7 <i>E</i> ,11 <i>E</i> )-....	765
cembrene A, (3 <i>Z</i> )-.	747
cembrene C..	754
cembrene..	744
cembrene, <i>iso</i> -	745
cembrene, <i>neo</i> -	748
chamazulene.	695
chamigrene, $\alpha$ -.	556
chamigrene, $\beta$ -.	535
chrysanthemolactone, dihydro-	427
chrysanthemyl alcohol 2-methylbutanoate, <i>cis</i> -	561
chrysanthemyl alcohol 2-methylbutanoate, <i>trans</i> -.	554
chrysanthemyl alcohol 3-methylbutanoate, <i>cis</i> -	566
chrysanthemyl alcohol 3-methylbutanoate, <i>trans</i> -.....	558
chrysanthemyl alcohol acetate, <i>cis</i> -	422
chrysanthemyl alcohol acetate, <i>trans</i> -	416
chrysanthemyl alcohol butanoate, <i>cis</i> -.	528
chrysanthemyl alcohol butanoate, <i>trans</i> -	522
chrysanthemyl alcohol isobutanoate, <i>trans</i> -...	490
chrysanthemyl alcohol, <i>cis</i> -	352
chrysanthemyl alcohol, <i>trans</i> -	351
chrysanthenol, <i>cis</i> -.	351
chrysanthenol, <i>trans</i> -	326
chrysanthenone epoxide.	435
chrysanthenone	330
chrysanthenyl 2-methylbutanoate, <i>cis</i> -	540
chrysanthenyl 2-methylbutanoate, <i>trans</i> -	522
chrysanthenyl acetate, <i>cis</i> -....	405
chrysanthenyl acetate, <i>trans</i> -	394
chrysanthenyl butanoate, <i>cis</i> -	509
chrysanthenyl isobutanoate, <i>cis</i> -.....	481

chrysanthenyl isobutanoate, <i>trans</i> -	460
chrysanthenyl propionate, <i>cis</i> -	451
chrysanthenyl propionate, <i>trans</i> -	438
cineol, 1,4-	288
cineol, 1,8-	293
cineol, 1,8-, 2,3-dehydro-..	276
cinnamaldehyde, 2-hexyl-, ( <i>E</i> )-	705
cinnamaldehyde, 2-hexyl-, ( <i>Z</i> )-	712
cinnamic aldehyde, ( <i>E</i> )-	408
cinnamic aldehyde, <i>para</i> -methoxy-, ( <i>E</i> )-	601
cinnamyl 2-methylbutanoate, ( <i>E</i> )-	669
cinnamyl 3-methylbutanoate, ( <i>E</i> )-	673
cinnamyl alcohol, ( <i>E</i> )-	429
cinnamyl butanoate, ( <i>E</i> )-	642
cinnamyl formate, ( <i>E</i> )-	450
cinnamyl isobutanoate, ( <i>E</i> )-	610
cinnamyl pentanoate, ( <i>E</i> )-	697
cinnamyl propionate, ( <i>E</i> )-	586
citronellal	346
citronellal, hydroxy-	419
citronellene, $\beta$ -	265
citronellol	391
citronellol, dihydro-	375
citronellyl 2-methylbutanoate..	603
citronellyl 3-methylbutanoate..	605
citronellyl acetate.	451
citronellyl butanoate.	576
citronellyl formate.	413
citronellyl heptanoate.	725
citronellyl isobutanoate	538
citronellyl octanoate	743
citronellyl pentanoate.	636
citronellyl propionate	510
citronellyl tiglate	661
citropten	750
clonal.	543
clova-2,7-diene, 12(8 $\rightarrow$ 9) <i>abeo</i> -..	453
clova-3,5-diene, 14(4 $\rightarrow$ 3) <i>abeo</i> -	518
clovan-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol diacetate	760
clovan-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol	735
clovan-2 $\beta$ -ol acetate	702
clovan-2 $\beta$ -ol	642
clovan-2,9-diene.	444
clovan-2,9-dione .....	726

clovane . . . . .	483
clovane, 2 $\beta$ -acetoxy,9 $\alpha$ -hydroxy-	750
cloven-9 $\alpha$ -ol acetate	685
cloven-9 $\alpha$ -ol	616
cloven-9 $\beta$ -ol	614
cloven-9-one	609
clovene	453
copaborneol	624
copaene, $\alpha$ -	464
copaene, $\beta$ - .	501
corocalene, $\alpha$ -	635
coronarin, ( <i>E</i> )-	766
corylone . . . .	291
costol, $\gamma$ -	704
coumarin	502
cresol, 2-methoxy- <i>para</i> -	370
cresol, <i>ortho</i> -	300
cresol, <i>para</i> -	306
cryptone .	366
cubebane-11-ol	618
cubebene, $\alpha$ -	448
cubebene, $\beta$ - . . . .	478
cubebene, 7- . . . . .	467
cubebol .	565
cubebol, 4- <i>epi</i> -	546
cubenol .	647
cubenol, 1,10-di- <i>epi</i> -	632
cubenol, 1- <i>epi</i> - . .	640
cumene .	259
cumin alcohol acetate .	496
cumin alcohol propionate	566
cumin alcohol .	421
cumine aldehyde . .	396
cuparene	557
cuparenone, $\alpha$ -	680
cuparenone, $\beta$ - . . . . .	684
curcumene, $\beta$ -	562
curcumene, $\gamma$ -	536
curcuphenol	689
curzerene . . . .	551
cyclamen aldehyde .	524
cycloax-4(15)-ene .	442
cyclocitral, $\beta$ - . .	387
cyclocolorenol . . . . .	637



cyclocolorenone ..	708
cyclododecyl methyl ether	556
cyclofenchene .	248
cyclohepta-1,3,5-triene, 3,7,7-trimethyl-	271
cyclohex-2-enone, 4-hydroxy-4-methyl-	329
cyclohexane, methyl-	233
cyclohexanol . . . .	249
cyclohexanol, 4-isopropenyl-, <i>cis</i> -	343
cyclohexanol, 4-isopropenyl-, <i>trans</i> -	345
cyclohexanone .	251
cyclohexanone, 2,6,6-trimethyl-	293
cyclohexanone, 3-methyl-	266
cyclohexanone, 4-isopropenyl .	348
cyclohexene. 3,3-dimethyl-6-methylene-	250
cyclohexene. 4-acetyl-1-methyl-	333
cyclohexyl 2-methylbutanoate . . . . .	407
cyclohexyl 3-methylbutanoate . .	413
cyclohexyl acetate	296
cyclohexyl acetate, 4-tert-butyl-, <i>cis</i> -	441
cyclohexyl acetate, 4-tert-butyl-, <i>trans</i> -	458
cyclohexyl acetate. <i>cis</i> -2-tert-butyl- . .	423
cyclohexyl acetate, <i>trans</i> -2-tert-butyl- . . . .	433
cyclohexyl formate . . .	269
cyclohexyl isobutanoate . . . .	358
cyclohexyl pentanoate	437
cyclopent-2-enone, 2-methyl-	254
cyclopentanol .	236
cyclopentanone	237
cyclopentanone, 3-methyl-	243
cyclopentyl 2-methylbutanoate .	354
cyclopentyl 3-methylbutanoate . .	360
cyclopentyl acetate	264
cyclopentyl isobutanoate .	306
cyclopentyl pentanoate	389
cyclosantanal, <i>epi</i> -	666
cyclosativene	457
cycloseychellene	487
cymen-8-ol, <i>meta</i> -	364
cymen-8-ol, <i>para</i> -	365
cymene, <i>meta</i> - .	290
cymene, <i>ortho</i> -	295
cymene, <i>para</i> -	290
cymenene, <i>meta</i> - .	309
cymenene, <i>para</i> - . . . . .	313

cinnamyl acetate, ( <i>E</i> )-	512
cyperene.	483
damascenone, $\beta$ -( <i>E</i> )-	471
damascone, ( <i>E</i> )- $\alpha$ -.	479
damascone, ( <i>Z</i> )- $\alpha$ -.	462
dauca-4(11),8-diene, <i>trans</i> -.....	577
daucene	467
daucol.	647
davana ether (isomer 1)	564
davana ether (isomer 2)	579
davana ether	547
davanafuran, <i>cis</i> -, <i>threo</i> -.	493
davanafuran, isomer	484
davanone, <i>cis</i> -	616
davanone, <i>trans</i> -	599
davanone, nor-.....	392
davanone-2-ol, $\beta$ -	689
dec-2-enal, ( <i>E</i> )-.	405
dec-4-en-1-ol, ( <i>Z</i> )-	404
dec-4-enal, ( <i>Z</i> )-..	374
dec-9-en-1-ol.	406
deca-2,4-dienal, (2 <i>E</i> ,4 <i>E</i> )-	434
deca-2,4-dienal, (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> )-	422
decan-2-one.	350
decanal..	380
decane, <i>n</i> -	281
decanoic acid	459
decanol, <i>n</i> -	409
decanolide, 4-.	529
decyl 2-methylbutanoate, <i>n</i> -	641
decyl 3-methylbutanoate, <i>n</i> -	643
decyl acetate, <i>n</i> -..	488
decyl formate.	440
decyl isobutanoate, <i>n</i> -	587
decyl pentanoate, <i>n</i> -	675
dehydroabietal.	771
dehydroabietan, nor- (4-methylene-)	754
dehydroabietan, nor- (isomer 1)	751
dehydroabietan, nor- (isomer 2)	756
dehydroabietane .....	761
dehydroabietic acid methyl ester	775
dehydroabietol..	775
dehydroisocalamendiol .....	639
dendrolasin, ( <i>E</i> )- .....	604

deodarone	680
desmethoxy encecalin	650
diacetone alcohol	242
difurfuryl ether	426
difurylmethane, 2,2'-.....	310
dihydrocarvone, <i>cis</i> -	376
dihydrocaryophyllen-4 $\alpha$ -ol	625
dihydrocaryophyllen-4 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol acetonide .....	683
dihydrocaryophyllen-4 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	717
dihydrocaryophyllen-4 $\beta$ -ol	625
dihydrocaryophyllen-8 $\alpha$ -ol	600
dihydrocaryophyllen-8 $\beta$ -ol	608
dihydrocaryophyllene-5-one, (4 <i>R</i> )-	597
dihydrocaryophyllene-5-one, (4 <i>S</i> )-	591
dihydroedulan .	417
dihydrohumulenol-A	644
dihydrohumulenol-B	654
dill apiol..	638
dill ether	366
dimethyl phenethyl acetate, $\alpha$ , $\alpha$ -.....	435
docos-1-ene...	769
docosane, <i>n</i> -	769
dodec-1-ene.	370
dodecan-6-one	461
dodecanal	488
dodecane, <i>n</i> -.	377
dodecanol, <i>n</i> -...	532
dulcinyl	618
duprezianene, $\alpha$ -.....	471
egenal, ( <i>E</i> )-	519
egenal, ( <i>Z</i> )-	507
eicos-1-ene.	752
eicosane, <i>n</i> -...	753
elaidyl alcohol...	762
elemene, $\beta$ -	477
elemene, $\delta$ -	442
elemene, $\gamma$ - ( <i>cis</i> -isomer)	499
elemene, $\gamma$ -	504
elemenol (isomer)...	632
elemenol.....	622
elemenone, $\beta$ -.	622
elemicin	594
elemol.	591
elemol, <i>epi</i> -.....	583

elsholtzia ketone	378
elsholtzia ketone, $\alpha$ -dehydro- . . . .	386
elsholtzia ketone, dehydro-	427
epoxycarane, 3,4-, <i>cis</i> -	332
epoxycarane, 3,4-, <i>trans</i> - .	334
eremoligenol	639
eremophila-1(10),7(11)-diene . . .	570
ethane, 1-phenyl-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-	753
ethyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate .	520
ethyl 2-furyl ketone . . . .	286
ethyl 2-methylbutanoate .	243
ethyl 3-methylbutanoate .	244
ethyl 3-phenylpropionate . . . .	448
ethyl benzoate . .	356
ethyl chrysanthemate, <i>cis</i> -	410
ethyl chrysanthemate, <i>trans</i> - .	414
ethyl cinnamate ( <i>Z</i> -)	465
ethyl cinnamate, ( <i>E</i> )- .	526
ethyl heptanoate .	316
ethyl hexanoate .	281
ethyl linalool ( <i>E</i> )-	374
ethyl linalool, ( <i>Z</i> )-	363
ethyl myristate	720
ethyl palmitate	753
ethyl pentanoate .	253
ethyl tiglate	263
ethylbenzene .	246
ethylene brassylate	756
eudesm-7(11)-en-4 $\alpha$ -ol .	679
eudesma-3.11-dien-2-one	717
eudesma-3,7(11)-diene-8-one . . .	702
eudesma-4(15),7(11)-dien-8-one . . . .	697
eudesma-4(15),7-dien-1 $\beta$ -ol	676
eudesmol, $\alpha$ - .	654
eudesmol, $\beta$ -	651
eudesmol, $\gamma$ - .	640
eudesmol, 10- <i>epi</i> - $\gamma$ - . . .	636
eugenol 2-methylbutanoate	709
eugenol 3-methylbutanoate	712
eugenol acetate .	576
eugenol butanoate	686
eugenol formate	526
eugenol isobutanoate	660
eugenol pentanoate . . . . .	723

eugenol propionate	634
eugenol...	453
eugenol, dihydro-	458
falcarinol, (Z)-.....	758
farnesal, (2E,6E)-	703
farnesal, (2E,6Z)-..	690
farnesal, (2Z,6E)-.....	687
farnesal, (2Z,6Z)-.	676
farnesene, (E)- $\beta$ -	521
farnesene, (E,E)- $\alpha$ -	559
farnesene, (Z)- $\beta$ -	510
farnesene, (Z,E)- $\alpha$ -	548
farnesol, (2E,6E)-	691
farnesol, (2E,6Z)-.	680
farnesol, (2Z,6E)-...	681
farnesol, (2Z,6Z)-.	664
farnesyl acetate, (2E,6E)-.....	729
farnesyl acetate, (2E,6Z)-.....	724
farnesyl acetate, (2Z,6E)-..	725
farnesyl acetate, (2Z,6Z)-	718
fenchene, $\alpha$ -	265
fenchene, $\beta$ -	263
fenchocamphorone, $\alpha$ -	319
fenchol, $\alpha$ -.....	324
fenchol, $\beta$ -.....	327
fenchone.	312
fenchyl 2-methylbutanoate, $\alpha$ -	517
fenchyl 3-methylbutanoate, $\alpha$ -	516
fenchyl acetate, $\alpha$ -	388
fenchyl acetate, $\beta$ -	393
fenchyl butanoate, $\alpha$ -	482
fenchyl formate, $\beta$ -	366
fenchyl isobutanoate, $\alpha$ -	452
fenchyl pentanoate, $\alpha$ -	549
fenchyl propionate, $\alpha$ -	430
ferulyl angelate.	684
filifolone..	318
floralate, <i>cis</i> -	418
floralate, <i>trans</i> -	432
floramat....	503
foeniculin, (E)-	671
folione..	378
fragranyl acetate...	446
funebrene, $\alpha$ -.....	469

funebreane, $\beta$ -	490
furan, 2-(2-methylpropyl)-	268
furan, 2-acetyl-	257
furan, 2-acetyl-3-methyl-	272
furan, 2-butyl-	251
furan, 2-pentyl-	277
furan, 3-phenyl-	386
furan-2-one, 5-pentyl-3H-	406
furaneol	302
furanolinalool oxide, <i>cis</i> -	312
furanolinalool oxide, <i>trans</i> -	305
furanone, 5,5-dimethyl-2(5H)-	267
furfural	241
furfural, 5-methyl-	269
furfuryl 2-methylbutanoate	383
furfuryl 3-methylbutanoate	389
furfuryl acetate	279
furfuryl alcohol	245
furfuryl butanoate	357
furfuryl formate	254
furfuryl isobutanoate	330
furfuryl pentanoate	408
furfuryl propionate	311
furomyrcenol	412
galaxolide (isomer)	732
galaxolide	731
geijerene	339
geijerene, <i>cis</i> -	334
geranial	409
geranic acid	454
geranic acid, methyl ester	436
geraniol	401
geranyl 2-methylbutanoate	623
geranyl 3-methylbutanoate	628
geranyl acetate	470
geranyl butanoate	597
geranyl formate	426
geranyl heptanoate	731
geranyl hexanoate	707
geranyl isobutanoate	565
geranyl octanoate	746
geranyl pentanoate	655
geranyl propionate	532
geranyl tiglate	682

geranylacetone . . . . .	517
geranyllinalool .	758
germacr-4(14)-en-8-one, 3,10-epoxy-.	659
germacra-1(10),4-diene, 6-hydroxy- . . .	678
germacra-1(10),5-diene, 4-hydroxy-.	606
germacra-4(15),5,10(14)-trien-1-ol . . . . .	675
germacrene A .	557
germacrene B . . . . .	595
germacrene B, (1 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> )- . .	590
germacrene D .	537
germacrone	679
gleenol	615
globulol	613
gossonorol .	644
guaia-1(5),6-diene, <i>cis</i> -.	516
guaia-1(5),6-diene, <i>trans</i> -	518
guaia-4,6-diene, <i>cis</i> -	558
guaia-4,6-diene, <i>trans</i> -	555
guaia-6,10(14)-dien-4- $\beta$ -ol .	639
guaia-6,9-diene	511
guaiacol	312
guaiene, $\alpha$ -	507
guaiol acetate, $\alpha$ -	692
guaiol, $\alpha$ -	619
gurjunene, $\alpha$ -	489
gurjunene, $\beta$ -	502
gurjunene, $\gamma$ -	531
hedion, <i>cis</i> - .	672
hedion, <i>trans</i> -	656
helifolene	484
helional . . . . .	598
heneicos-1-ene	764
heneicosane, <i>n</i> -	765
hept-2-enal, ( <i>E</i> )-	268
hept-5-en-2-one, 6-methyl-	275
hepta-2,4-dienal, ( <i>E,E</i> )-.	286
heptacosane, <i>n</i> - . . .	780
heptadecane, <i>n</i> -	681
heptan-2-one	250
heptan-3-one, 5-methyl- . .	264
heptanal . . . . .	253
heptane, <i>n</i> -	233
heptanoic acid .	308
heptanol, <i>n</i> - . . . . .	270

heptyl 2-methylbutanoate, <i>n</i> -	441
heptyl 3-methylbutanoate, <i>n</i> -	444
heptyl acetate, 2-	298
heptyl acetate,	325
heptyl formate, <i>n</i> -	292
heptyl isobutanoate, <i>n</i> -	398
heptyl pentanoate, <i>n</i> -	474
herboxide, <i>cis</i> -	285
herboxide, <i>iso</i> -	292
herboxide, <i>trans</i> -	278
herniarin	693
hex-2-enal, ( <i>E</i> )-	245
hex-3-en-1-ol, ( <i>Z</i> )-	245
hex-3-en-1-yl 2-methylbutanoate, ( <i>Z</i> )-	393
hex-3-en-1-yl 3-methylbutanoate, ( <i>Z</i> )-	394
hex-3-en-1-yl acetate, ( <i>Z</i> )-	285
hex-3-en-1-yl formate, ( <i>Z</i> )-	258
hex-3-en-1-yl isobutanoate, ( <i>Z</i> )-	341
hex-3-en-1-yl pentanoate, ( <i>Z</i> )-	416
hex-3-en-1-yl tiglate, ( <i>Z</i> )-...	437
hex-3-enyl benzoate, ( <i>Z</i> )-	602
hex-3-enyl butanoate, ( <i>Z</i> )-	367
hexacos-1-ene	779
hexacosane, <i>n</i> -...	780
hexadec-1-ene	617
hexadecanal	724
hexadecane, <i>n</i> -	620
hexadecanol, <i>n</i> -	736
hexadecanolide, 16-	730
hexahydrofarnesyl acetone	729
hexanal	239
hexanal, diethylacetal	315
hexane, <i>n</i> -	231
hexanoic acid	278
hexanol, <i>n</i> -	246
hexyl 2-methylbutanoate, <i>n</i> -	395
hexyl 3-methylbutanoate, <i>n</i> -	397
hexyl acetate, <i>n</i> -	287
hexyl butanoate, <i>n</i> -	370
hexyl formate,	260
hexyl hexanoate, <i>n</i> -	473
hexyl isobutanoate, <i>n</i> -	345
hexyl pentanoate, <i>n</i> -	420
hexyl salicylate, <i>n</i> -	670



hexyl senecioate, <i>n</i> -	435
hexyl tiglate, <i>n</i> -	439
himachala-2,4-diene.	499
himachala-3(12),4-diene.	541
himachalene, $\alpha$ -	515
himachalene, $\alpha$ -dehydro-ar-	565
himachalene, $\beta$ -....	553
himachalene, $\beta$ -, epoxide-	631
himachalene, $\gamma$ -	535
himachalene, $\gamma$ -dehydro-ar-	575
himachalene, ar-.....	583
himachalol..	652
hotrienol	319
humulane-1,6-dien-3-ol, ( <i>E,E</i> )-	606
humulatriene, (2 <i>E</i> ,7 <i>Z</i> ,9 <i>E</i> )-	533
humulene.	519
humulene, $\beta$ -	518
humulene, $\gamma$ -	538
humulene-2,3-epoxide.....	623
humulene-2,3;6,7-diepoxide, (2 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>R</i> *,9 <i>E</i> )-	695
humulene-2,3;6,7-diepoxide, (2 <i>S</i> *,3 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *,9 <i>E</i> )-.	701
humulene-6,7-epoxide.	630
humulene-9,10-epoxide.	641
humulol	625
hushinone	613
indene.	297
indole	421
intermedeol.	657
ionol....	563
ionone, $\alpha$ -( <i>E</i> )-	500
ionone, $\beta$ -( <i>E</i> )-	540
ionone, dihydro- $\beta$ -	506
irivone.....	447
isoamyl benzoate	505
isocalamendiol.	701
isocalyolan-15-ol, <i>epi</i> -, $\Delta^{8,9}$ -	666
isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol monoacetate	741
isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol monoacetate, 1,8-di- <i>epi</i> -...	740
isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol..	714
isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol, 1,8-di- <i>epi</i> -	709
isocaryolan-8-ol.	610
isocaryolan-9-one	646
isocaryolane	491
isocaryolane, $\Delta^{8,9}$ -.....	491

isocaryolane, 1,8-di- <i>epi</i> - $\Delta^{8,9}$ -	479
isocaryolane, 1,8-di- <i>epi</i> -8,9-epoxy-	602
isocaryolane, 1,8-di- <i>epi</i> -9 $\beta$ -acetoxy-	712
isocaryophyllen-12-al...	652
isocaryophyllene epoxide A	592
isocaryophyllene epoxide B	595
isocaryophyllene oxide A, 13-nor-8-oxo- (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,9 <i>S</i> )	667
isocaryophyllene oxide B, 13-nor-8-oxo- (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )	672
isocaryophyllene.	489
isocaryophyllene, 12-acetoxy-	719
isocaryophyllene, 12-hydroxy-	668
isocaryophyllene, 9- <i>epi</i> -	524
isocembrol	760
isocomene, $\alpha$ -	472
isocomene, $\beta$ -	486
isocoumarin, 3-but-2-ynyl-	739
isoelemicin, ( <i>E</i> )-	653
isoelemicin, ( <i>Z</i> )-	624
isogeranial.	362
isogermacrene D	511
isohumbertiol (isomer)	559
isohumbertiol B	582
isolongifolol.....	694
isopentenyl 2-methylbutanoate..	325
isopentenyl 3-methylbutanoate....	327
isopentenyl acetate	248
isopentenyl salicylate	580
isophorone.	328
isopimara-7,15-diene.	752
isopimarinol	774
isopiperitenone	409
isopulegol acetate....	411
isopulegol acetate, <i>neo</i> -iso-..	431
isopulegol.	342
isopulegol, <i>iso</i> -.....	348
isopulegol, <i>neo</i> -	341
isopulegol, <i>neo</i> -iso-.	355
isopulegone, <i>cis</i> -	361
isospathulenol	644
isovaleric acid..	242
jasmatone	447
jasmone, ( <i>E</i> )-.	478
jasmone, ( <i>Z</i> )-.	481
jasmone, dihydro-.....	470

jasmorange .....	430
junenol ..	633
junenol, 10- <i>epi</i> - .....	609
kessane ...	576
khusimol	700
khuziol	670
kobuzone .....	674
korajene, $\beta$ -	505
korajene, $\gamma$ -	507
korajol	631
korajol, <i>iso</i> -	573
labd-8(17)-en-13-one, 14,15-bis-nor-	746
labda-8(17),11-dien-13-one, 15,16-bisnor-, ( <i>E</i> )- .....	751
laciniata furanone <i>E</i>	585
laciniata furanone <i>F</i>	578
laciniata furanone <i>G</i>	575
laciniata furanone <i>H</i> ..	589
lambertianic acid methyl ester	774
lanceol, ( <i>Z</i> )-	710
larixol monoacetate .....	776
larixol ..	770
lavandulol	355
lavandulyl 3-methylbutanoate .	562
lavandulyl acetate	421
lavandulyl butanoate	526
lavandulyl heptanoate	692
lavandulyl hexanoate	655
lavandulyl isobutanoate .....	497
lavandulyl propionate ....	469
lavender lactone	296
ledene	549
ledol acetate ....	698
ledol formate	689
ledol isobutanoate	733
ledol pentanoate ...	754
ledol propionate	726
ledol .....	626
levopimaradiene	757
levopimarinol .	774
ligustilide, ( <i>E</i> )-	721
ligustilide, ( <i>Z</i> )-	699
lilial ...	575
limonene glycol .....	444

limonene oxide, <i>cis</i> -.....	333
limonene oxide, <i>trans</i> -	336
limonene	292
limonene, pseudo-..	282
linalool	317
linalool, dehydro-	313
linalool, dihydro-	334
linalyl 2-methylbutanoate.....	525
linalyl 3-methylbutanoate.	529
linalyl acetate	402
linalyl acetate, dihydro-	411
linalyl butanoate	495
linalyl butanoate, dehydro-	494
linalyl formate..	385
linalyl formate, dehydro-.....	385
linalyl isobutanoate...	462
linalyl isobutanoate, dehydro-	459
linalyl pentanoate	563
linalyl pentanoate, dehydro-	561
linalyl propionate, dehydro-.....	442
linoleic acid.	766
longiborneol	620
longicamphenilol.....	611
longicamphenilol, <i>iso</i> -.	627
longicamphenylone.	599
longicyclene	459
longifolene.	487
longifolene, <i>iso</i> -.	473
longifolol	686
longipinene, $\alpha$ -	449
longipinene, $\beta$ -.	484
lyral..	659
maltol	322
manool	760
manoyl oxide	752
manoyl oxide, 13- <i>epi</i> -	755
matricaria ester (2 <i>Z</i> ,8 <i>Z</i> )-	574
matricaria ester isomer	569
menth-1-en-6-one, <i>meta</i> -	399
menth-1-en-9-al, <i>para</i> - (isomer)	384
menth-1-en-9-al, <i>para</i> -	384
menth-1-ene, <i>para</i> -.	289
menth-2-en-1-ol, <i>para</i> -, <i>cis</i> -	328
menth-2-en-1-ol, <i>para</i> -, <i>trans</i> -.....	339

menth-3-en-8-ol, <i>para</i> -	344
mentha-1(7),8-dien-2-ol acetate, <i>para</i> -, <i>trans</i> -	431
mentha-1(7),8-dien-2-ol, <i>para</i> -, <i>cis</i> -	390
mentha-1(7),8-dien-2-ol, <i>para</i> -, <i>trans</i> -	368
mentha-1,3,8-triene . . . . .	323
mentha-1,3-dien-7-al	415
mentha-1,3-dien-7-ol . .	414
mentha-1,4-dien-7-ol, <i>para</i> -	439
mentha-1,5,8-triene .	284
mentha-1,5-dien-8-ol, <i>para</i> -	354
mentha-1,8(10)-diene, 3,9-epoxy, <i>para</i> -, (3 <i>R</i> *,4 <i>R</i> *)- . . . . .	367
mentha-2,8-dien-1-ol, <i>cis</i> -, <i>para</i> -	335
mentha-2,8-dien-1-ol, <i>trans</i> -, <i>para</i> -	329
mentha-3,8-diene, <i>para</i> - .	303
menthane, <i>cis-para</i> - . .	272
menthane, <i>trans-para</i> -	276
menthene, 3-, <i>para</i> -	274
menthol	358
menthol, <i>iso</i> -	364
menthol, <i>neo</i> - .	353
menthol, <i>neo-iso</i> -	369
menthone . . . . .	346
menthone, <i>iso</i> - .	352
menthyl 2-methylbutanoate . . . .	560
menthyl 3-methylbutanoate . . . . .	568
menthyl acetate	423
menthyl acetate, <i>iso</i> -	429
menthyl acetate, <i>neo</i> - .	413
menthyl formate .	395
menthyl isobutanoate . .	493
menthyl pentanoate . .	598
menthyl propionate . . . . .	468
mesityl oxide	238
mesitylene . . . . .	277
methoxsalen	758
methyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate . .	472
methyl 3-methylbutanoate . . .	235
methyl benzoate .	314
methyl chavicol .	376
methyl chrysanthemate, <i>cis</i> -	381
methyl chrysanthemate, <i>trans</i> - . . . . .	382
methyl cinnamate, ( <i>E</i> )- . .	470
methyl cinnamate, ( <i>Z</i> )- . . . . .	428
methyl citronellate . . . . .	405

methyl deca-2,4-dienoate.	480
methyl eugenol	486
methyl isoeugenol, ( <i>E</i> )-.	550
methyl isoeugenol, ( <i>Z</i> )-	521
methyl linoleate	764
methyl palmitate	744
methyl pentanoate.	240
methyl salicylate.	371
methylacetophenone, <i>para</i> -.	363
methyleugenol, dihydro-	490
methylvanillin	536
microbiotene, $\alpha$ -	485
microbiotol	637
mint oxide....	601
mintsulfide	698
modhephene.	466
muskalactone..	727
muurol-5-en-4 $\beta$ -ol, <i>cis</i> -.	594
muurol-5-en-4 $\alpha$ -ol, <i>cis</i> -.	603
muurol-5-en-4-one, <i>cis</i> -14-nor-	677
muurola-3,5-diene, <i>cis</i> -..	513
muurola-3,5-diene, <i>trans</i> -	516
muurola-4(14),5-diene, <i>cis</i> -.	525
muurola-4,11-diene	524
muurola-4,9-dien-3-one..	694
muurola-4,9-diene, 3 $\beta$ -acetoxy-.	721
muurola-4,9-diene, 3 $\beta$ -hydroxy-	681
muurolan-4-one, 9 $\alpha$ -hydroxy-	714
muurolene, $\alpha$ -	554
muurolene, $\gamma$ -..	535
muurolene, diepoxy- $\gamma$ -	718
muurolol, T-.	647
myrcene, $\beta$ -.	277
myrcenol, dihydro-.	306
myristicin	571
myroxide, ( <i>E</i> )-	340
myroxide, ( <i>Z</i> )-..	333
myrtanal, <i>cis</i> -	361
myrtanal, <i>trans</i> -	368
myrtanol, <i>trans</i> -	404
myrtenal	372
myrtenol	375
myrtenyl 3-methylbutanoate..	596
myrtenyl acetate.....	438

naginata ketone alcohol . . . .	436
naphtalene.	362
neoabietadiene.	767
neoabietal	776
neoabietol	778
neoclovene, $\alpha$ -	514
neoclovene, $\beta$ -	531
neopetasone	705
nepetalactone, (4a <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,7a <i>R</i> )-	482
nepetalactone, (4a <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,7a <i>S</i> )-	478
nepetalactone, (4a <i>S</i> ,7 <i>S</i> ,7a <i>R</i> )-	473
nepetalactone, (4a <i>S</i> ,7 <i>S</i> ,7a <i>S</i> )- . .	454
neral	396
nerol oxide	347
nerol	392
nerolidol 2-methylbutanoate, ( <i>E</i> )-.	743
nerolidol 2-methylbutanoate, ( <i>Z</i> )- . .	735
nerolidol 3-methylbutanoate, ( <i>E</i> )-.	744
nerolidol 3-methylbutanoate, ( <i>Z</i> )- . .	737
nerolidol acetate, ( <i>E</i> )-	686
nerolidol acetate, ( <i>Z</i> )-	668
nerolidol butanoate, ( <i>E</i> )-	737
nerolidol butanoate, ( <i>Z</i> )-	728
nerolidol formate, ( <i>E</i> )- . . . . .	677
nerolidol formate, ( <i>Z</i> )-.	651
nerolidol isobutanoate, ( <i>E</i> )-.	727
nerolidol isobutanoate, ( <i>Z</i> )-.	716
nerolidol pentanoate, ( <i>E</i> )-	749
nerolidol pentanoate, ( <i>Z</i> )-	743
nerolidol propionate, ( <i>E</i> )- . . . . .	719
nerolidol propionate, ( <i>Z</i> )- . . . . .	705
nerolidol, ( <i>E</i> )-	598
nerolidol, ( <i>Z</i> )-	581
neryl 2-methylbutanoate . . . . .	607
neryl 3-methylbutanoate . . . . .	612
neryl acetate	456
neryl butanoate.	583
neryl formate.	415
neryl hexanoate.	690
neryl isobutanoate . .	543
neryl pentanoate.	643
neryl propionate . . . . .	519
non-1-en-3-ol	308
non-1-ene . . . . .	250

non-2-enal, ( <i>E</i> )-	350
non-2-enal, ( <i>Z</i> )-	343
nona-1,3,7-triene, 4,8-dimethyl-, ( <i>E</i> )-	326
nona-1,3,7-triene, 4,8-dimethyl-, ( <i>Z</i> )-	315
nona-2,4-dienal, (2 <i>E</i> ,4 <i>E</i> )-	383
nona-2,4-dienal, ( <i>E</i> , <i>Z</i> )- or ( <i>Z</i> , <i>E</i> )-	373
nonacosane, <i>n</i> -	781
nonadecane, <i>n</i> -	740
nonan-2-one	299
nonan-4-one	305
nonan-5-one	304
nonanal	319
nonane, <i>n</i> -	252
nonanoic acid	414
nonanol, <i>n</i> -	356
nonanolide, 4-	455
nonyl 2-methylbutanoate, <i>n</i> -.....	580
nonyl 3-methylbutanoate, <i>n</i> -....	584
nonyl acetate, <i>n</i> -	430
nonyl formate, <i>n</i> -.	392
nonyl isobutanoate, <i>n</i> -	512
nonyl pentanoate, <i>n</i> -...	614
nootkatene	563
nopinone	336
nopyl acetate.	497
norpatchoulenol	593
nuciferol, <i>E</i> -	694
ocimene, <i>cis</i> -, $\beta$ -.	295
ocimene, <i>neo</i> -allo-	338
ocimene, <i>trans</i> - $\beta$ -	298
ocimene, <i>allo</i> -.	332
oct-1-en-3-ol acetate.	324
oct-1-en-3-ol.	273
oct-1-ene	237
oct-1-ene, 7-methyl-	244
oct-2-en-1-ol 2-methylbutanoate, ( <i>Z</i> )-.	496
oct-2-en-1-ol 3-methylbutanoate, ( <i>Z</i> )-.....	498
oct-2-en-1-ol acetate, ( <i>Z</i> )-	376
oct-2-en-1-ol butanolate, ( <i>Z</i> )-	465
oct-2-en-1-ol isobutanoate, ( <i>Z</i> )-	441
oct-2-enal, ( <i>E</i> )-..	301
oct-2-enal, 2-butyl-	462
oct-2-enoic acid, ( <i>E</i> )-	385
oct-3-en-2-one, ( <i>E</i> )-.....	295



octa-1,3,5-triene	247
octa-1,3-diene	240
octa-3,5,7-triene-2-ol, 2,6-dimethyl- (isomer 1)	378
octa-3,5,7-triene-2-ol, 2,6-dimethyl- (isomer 2)	381
octa-3,5-diene-2-one	314
octacosane, <i>n</i> -	780
octadec-1-ene...	718
octadecanal...	756
octadecane, <i>n</i> -	720
octadecanol, <i>n</i> -	763
octan-2-ol	280
octan-3-ol	279
octan-3-one.	275
octanal....	283
octane, <i>n</i> -	238
octanoic acid	362
octanol hexanoate, <i>n</i> -	611
octanol, <i>n</i> -	304
octanolide, 4-..	403
octyl 2-methylbutanoate, 2- (diastereomer I)	449
octyl 2-methylbutanoate, 2- (diastereomer II)	450
octyl 2-methylbutanoate, <i>n</i> -	503
octyl 3-methylbutanoate, 2-..	454
octyl 3-methylbutanoate, <i>n</i> -	506
octyl acetate, 2-	339
octyl acetate, 3-	331
octyl acetate, <i>n</i> -	382
octyl butanoate, <i>n</i> -	476
octyl formate, 2-.	305
octyl formate, <i>n</i> -	332
octyl isobutanoate. 2-	406
octyl isobutanoate, <i>n</i> -	446
octyl octanoate.	714
octyl pentanoate, 2-	485
octyl pentanoate, <i>n</i> -	539
octyl proanoate, <i>n</i> -	427
octyl senecioate, <i>n</i> -	569
oleyl alcohol.	761
oplopanol acetate..	739
oplopanol butanoate..	763
oplopanol formate	730
oplopanol isobutanoate	755
oplopanol pentanoate	768
oplopanol propionate .....	750

oplopanone	699
oplopenone, $\beta$ -..	629
opposita-4(15),11-diene	498
opposita-4(15),7-diene	499
osthol	767
pacifigorgia-1(6),10-diene	491
pacifigorgia-1(9),10-diene	474
pacifigorgiol	588
palmitic acid	749
palustradiene...	755
palustral.	770
palustrol (diterpenoid)	773
palustrol (sesquiterpenoid).....	601
panasinsan-8-one, 5 $\alpha$ -hydroxy-13-nor-	688
panasinsen-5 $\alpha$ -ol, $\beta$ -	630
panasinsen-5-one, $\beta$ -	581
panasinsendione, nor-	622
panasinsene, $\alpha$ -	515
panasinsene, $\beta$ -.	466
patchoulene, $\alpha$ -	520
patchoulene, $\beta$ -	467
patchoulene, $\delta$ -	521
patchouli alcohol	658
pent-3-en-2-ol, 5-(3-furyl)-2-methyl-	387
pentacos-1-ene.	778
pentacosane, $n$ -.	779
pentadec-1-ene.	544
pentadecanal	685
pentadecane, $n$ -	553
pentanoic acid.	248
pentanol, <i>tert</i> -	232
pentanol, <i>iso</i> -.....	233
pentanol, $n$ -	234
pentyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, $n$ -.	702
pentyl 2-methylbutanoate, <i>tert</i> -	291
pentyl 2-methylbutanoate, <i>iso</i> -.	318
pentyl 2-methylbutanoate, $n$ -	337
pentyl 3-methyl-2-butenate, <i>iso</i> -	365
pentyl 3-methylbutanoate, <i>tert</i> -	294
pentyl 3-methylbutanoate, <i>iso</i> -.....	320
pentyl 3-methylbutanoate, $n$ -	342
pentyl acetate, <i>tert</i> -.	239
pentyl acetate, <i>iso</i> -	247
pentyl acetate, $n$ -.....	255

pentyl formate .	241
pentyl formate, <i>iso</i> - .	236
pentyl hexanoate, <i>n</i> -	419
pentyl isobutanoate, <i>tert</i> -	262
pentyl isobutanoate, <i>n</i> -	299
pentyl pentanoate, <i>tert</i> - .	307
pentyl pentanoate, <i>iso</i> -	346
pentyl pentanoate, <i>n</i> - .	369
perilla alcohol 2-methylbutanoate . .	659
perilla alcohol 3-methylbutanoate .	662
perilla alcohol acetate .	504
perilla alcohol butanoate . . . . .	633
perilla alcohol isobutanoate . . . .	602
perilla alcohol pentanoate .	687
perilla alcohol	424
perilla alcohol, formate	452
perilla alcohol, propionate	578
perilla aldehyde .	410
perillene	317
petasitene	479
phellandral	411
phellandrene, $\alpha$ -	284
phellandrene, $\beta$ -	291
phenetole .	278
phenol, 2,6-dimethyl-	321
phenyl acetaldehyde dimethyl acetal	387
phenyl ethyl acetate, 1- .	373
phenyl ethyl acetate, 2-	403
phenyl ethyl alcohol	323
phenyl ethyl formate, 2-	360
phenyl ethyl propionate, 2-	449
phenyl ethyl tiglate, 2- .	615
phenylacetaldehyde .	297
phenylethyl 2-methylbutanoate, 2-	541
phenylethyl 3-methylbutanoate, 2-	545
phenylethyl benzoate, 2-	731
phenylethyl butanoate, 2- .	509
phenylethyl isobutanoate, 2-	480
phenylethyl pentanoate, 2-	586
photocitral A	344
photocitral B	318
photosantalol . . .	587
phyllocladanol	769
phytol . . . . .	765

pimara-8(14),15-diene.....	745
pimarinal .....	767
pinane, 2,3-epoxy-, <i>trans</i> -.	315
pinane, <i>cis</i> -....	273
pinane, <i>trans</i> -	270
pinanol, 2-, <i>trans</i> -	338
pinene epoxide, $\beta$ -, <i>cis</i> -	337
pinene epoxide, $\beta$ -, <i>trans</i> -...	347
pinene, $\alpha$ -	261
pinene, $\beta$ -	273
pinocamphone.....	350
pinocamphone, 2-hydroxy- <i>trans</i> -	398
pinocamphone, <i>iso</i> -	359
pinocarveol, <i>cis</i> -	365
pinocarveol, <i>trans</i> -...	336
pinocarvone	351
pinocarvyl acetate, <i>cis</i> -	432
pinocarvyl acetate, <i>trans</i> -.....	425
piperitenone oxide....	458
piperitenone	445
piperitol acetate, <i>trans</i> -...	445
piperitol, <i>cis</i> -.	373
piperitol, <i>trans</i> -.	380
piperitone epoxide.....	401
piperitone	402
plasticizer: di-(2-ethylhexyl) adipate	771
plasticizer: di-(2-ethylhexyl) phthalate	777
plasticizer: di-(2-ethylhexyl) sebacinate	781
plasticizer: di-isobutyl phthalate	733
plasticizer: di-n-butyl phthalate.	748
plasticizer: di-n-butyl sebacinate.....	768
plasticizer: diethyl phthalate	618
plinol...	330
porosadienol.	648
pregeijerene B	410
pregeijerene	418
preisocalamendiol.	627
prenyl 2-methylbutanoate.....	342
prenyl 3-methylbutanoate.....	345
prenyl acetate	259
prenyl benzoate.....	542
prenyl isobutanoate.....	301
prenyl tiglate, ( <i>E</i> )-	397
presilphiperfol-7-ene .....	440

presilphiperfolan-8-ol	611
presilphiperfolan-9 $\alpha$ -ol...	572
prezizaene	513
propanal, 2-(4-tert-butylphenyl)-	513
propanol, <i>iso</i> -	230
propanol, <i>n</i> -	231
propyl 2-((1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, <i>n</i> -	590
propyl 2-methylbutanoate, <i>iso</i> -	249
propyl 2-methylbutanoate, <i>n</i> -	265
propyl 3-methylbutanoate, <i>iso</i> -	252
propyl 3-methylbutanoate, <i>n</i> -	266
propyl isobutanoate, <i>iso</i> -	238
propyl isobutanoate, <i>n</i> -	246
propyl pentanoate, <i>iso</i> -	263
propyl pentanoate, <i>n</i> -	280
propyl senecioate, <i>iso</i> -	269
propyl tetradecanoate, <i>iso</i> -	726
pseudocumene.....	290
pseudowiddrene.	553
pulegol, <i>cis</i> -	391
pulegol, <i>trans</i> -	384
pulegone...	396
pyran, 2H-, 2-ethenyltetrahydro-2,6,6-trimethyl-	271
pyranolinalool oxide acetate, <i>trans</i> -	419
pyranolinalool oxide, <i>cis</i> -	356
pyranolinalool oxide, <i>trans</i> -	359
pyranolinalool oxide, keto-	322
pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-	347
pyrazine, 2,3-dimethyl-	259
pyrazine, 2,5-dimethyl-	257
pyrazine, 2,6-dimethyl-	257
pyrazine, 2-acetyl-5-methyl-...	324
pyrazine, 2-acetyl-6-methyl-	327
pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-	309
pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	283
pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-.....	280
pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-...	279
pyrazine, 2-methyl-5-vinyl-.....	288
pyrazine, 2-methyl-6-vinyl-	287
pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-	349
pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	307
pyrazine, 5-ethyl-2,3-dimethyl-	310
pyrazine, ethyl-	258
pyrazine, methyl-.....	240

pyrazine, trimethyl-	282
pyrazine, vinyl-	262
pyronene, $\alpha$ -	255
pyronene, $\beta$ -	274
pyrrole, 1H-1-(2-furanylmethyl)-	363
pyrrole, 2-acetyl-1-methyl-	304
pyrrole, 2-acetyl-.....	301
pyrrole, 2-formyl-1-methyl-	283
rosaphen	552
rose furan epoxide	360
rose oxide, <i>cis</i> -	323
rose oxide, <i>trans</i> -	331
rosefuran	316
sabina ketone.....	349
sabina ketone, dehydro-.....	328
sabinene hydrate, <i>cis</i> -.....	316
sabinene hydrate, <i>trans</i> -	303
sabinene.	272
sabinol, <i>cis</i> -	338
sabinyl 2-methylbutanoate, <i>trans</i> -....	555
sabinyl 3-methylbutanoate, <i>trans</i> -.....	567
sabinyl acetate, <i>trans</i> -	423
sabinyl isobutanoate, <i>trans</i> -.	493
sabinyl propionate, <i>trans</i> -.....	468
safrol..	418
safrol, <i>iso</i> -, ( <i>E</i> )-	463
safrol, <i>iso</i> -, ( <i>Z</i> )-	443
salicylaldehyde	296
salvene, ( <i>Z</i> )-.....	244
salviadienol..	592
salvial-4(14)-en-1-one.....	619
sandaracopimara-8(14),15-diene....	748
sandaracopimarinal.	768
santalene, $\alpha$ -.	494
santalene, $\beta$ -...	523
santalol, ( <i>E</i> )- $\beta$ -...	700
santalol, ( <i>Z</i> )- $\alpha$ -.....	667
santalol, ( <i>Z</i> )- $\beta$ -	688
santalol, ( <i>Z</i> )- <i>epi</i> - $\beta$ -....	683
santene.	249
santolene, <i>epi</i> - $\beta$ -.	514
santolina alcohol acetate.	357
santolina alcohol.....	294

santolina triene .	254
sativene	475
sclareol .	770
sclareolid	762
sclareoloxide . . .	738
selin-6-en-4-ol .	633
selin-7(11)-en-4 $\alpha$ -ol acetate	728
selina-3,7(11)-diene . .	585
selina-4(15),5-diene	501
selina-4(15),6-diene .	517
selina-4(15),6-diene, <i>cis</i> -	485
selina-4(15),7(11)-diene	582
selina-4,11-diene	534
selina-5,11-diene	508
selinene, $\alpha$ -	547
selinene, $\beta$ -	540
selinene, $\delta$ -	544
selinene, 7- <i>epi</i> - $\alpha$ -	569
sencyunolide .	693
sesquicineol .	564
sesquicineol, 7- <i>epi</i> -dehydro- . . . . .	530
sesquicineol, dehydro- . .	530
sesquilavandulol acetate, ( <i>E</i> )- .	699
sesquilavandulol, ( <i>E</i> )- .	641
sesquiphellandrene, $\beta$ -	572
sesquithujene	486
sesquithujene, 7- <i>epi</i> -	476
seychellene	509
shyobunol	570
shyobunone (epimer) .	555
shyobunone epimer	546
shyobunone .	564
shyobunone, <i>epi</i> -	545
shyobunone, <i>iso</i> - .	577
shyobunone, <i>iso</i> -, <i>epi</i> -	578
silphin-1-ene . . . . .	445
silhiperfol-5-ene	436
silhiperfol-5-ene, 7- <i>epi</i> -	446
silhiperfol-6-en-5-one	635
silhiperfol-6-ene	463
sobrerol, <i>trans</i> -	466
solanone, ( <i>E</i> )-	457
spathulenol	607
spiroaxa-5,7-diene, (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )- . . . . .	475

spiroaxa-5,8-diene, (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )- . .	475
spirovetiva-1(10),7(11)-diene .	568
tabaxol	325
terpinen-4-ol.	361
terpinene, $\alpha$ -	289
terpinene, $\gamma$ -.	300
terpineol 2-methylbutanoate, $\alpha$ - .	600
terpineol 3-methylbutanoate, $\alpha$	603
terpineol acetate, $\alpha$ -	448
terpineol acetate, <i>cis</i> -, dihydro-, $\alpha$ -	434
terpineol acetate, <i>cis</i> -, dihydro-, $\beta$ -	439
terpineol acetate, <i>trans</i> -, dihydro-, $\alpha$ -	425
terpineol acetate, <i>trans</i> -, dihydro-, $\beta$ -	412
terpineol butanoate, $\alpha$ -	573
terpineol formate, $\alpha$ - . .	428
terpineol isobutanoate, $\alpha$ -.	532
terpineol pentanoate, $\alpha$ -	634
terpineol propionate, $\alpha$ -.	504
terpineol, $\alpha$ -	369
terpineol, $\delta$ -	354
terpineol, $\gamma$ -	377
terpineol, 1-	335
terpineol, <i>cis</i> - $\beta$ -	340
terpineol, <i>trans</i> - $\beta$ -	352
terpinolene	311
terpinolene, <i>iso</i> -	311
terpinolene, epoxy-	341
tetracos-1-ene.	776
tetracosane, <i>n</i> -	777
tetradec-1-ene	477
tetradecanal .	630
tetradecane, <i>n</i> -	482
tetradecanolide, 13- .	651
tetrahydrofuran, 2,5-diethyl-	252
tetrahydrofuran, 2-ethyl-5-methyl-5-vinyl- . . . . .	255
tetrahydrofuran, 2-methyl-2,5-divinyl- . . . . .	256
theaspirane A	424
theaspirane B . . .	434
thuja-2,4(10)-diene . .	264
thujenal	364
thujene, 3- . . . . .	260
thujenol	372
thujol, <i>iso</i> -	335
thujol, <i>neo</i> -iso- . . . . .	344



thujone, $\alpha$ -	321
thujone, $\beta$ -	326
thujopsan-2 $\alpha$ -ol...	615
thujopsene, <i>cis</i> -	501
thujyl acetate, <i>iso</i> -....	407
thujyl acetate, <i>neo</i> -	415
thymohydroquinone dimethyl ether	496
thymol 2-methylbutanoate.....	606
thymol 3-methylbutanoate.	608
thymol acetate.	451
thymol butanoate.	579
thymol isobutanoate..	539
thymol methyl ether	394
thymol pentanoate.	638
thymol propionate	510
thymol	420
toluene	235
tonghaosu, <i>cis</i> -	738
tonghaosu, <i>trans</i> -	739
totarol, <i>trans</i> -	773
tricos-1-ene..	772
tricosane, <i>n</i> -..	772
tricyclene.	258
tridec-1-ene.	420
tridecanal	561
tridecane, <i>n</i> -.	425
trinoranastreptene.	377
turmerone, $\alpha$ -	663
turmerone, <i>ar</i> -	660
turmerone, <i>ar</i> -dihydro-.	617
umbellulone	357
undec-1-ene.	313
undec-2-enal, ( <i>E</i> )-	455
undeca-2,6-diene, 2,6-dimethyl-10-( <i>p</i> -tolyl)-, ( <i>6E</i> )-	747
undecan-2-one..	422
undecanal	429
undecane, <i>n</i> -...	317
undecanol, <i>n</i> -.	461
undecanolide, 4-	604
undecavertol.	408
undecyl 2-methylbutanoate, <i>n</i> -.	696
undecyl 3-methylbutanoate, <i>n</i> -.	698
undecyl acetate, <i>n</i> -	560
undecyl formate, <i>n</i> -.....	500

undecyl isobutanoate, <i>n</i> -.....	648
undecyl pentanoate, <i>n</i> -.....	715
valencene	545
valencenol, <i>iso</i> -( <i>E</i> )	716
valeranone..	666
valerena-4,7(11)-diene...	522
valerenal.	691
valerenic acid.	734
valerenol 3-methylbutanoate, ( <i>E</i> )-	761
valerenol 3-methylbutanoate, ( <i>Z</i> )-	759
valerenol acetate, ( <i>E</i> )-.....	727
valerenol acetate, ( <i>Z</i> )-	722
valerenol, ( <i>E</i> )-.	696
valerianol.....	655
valerophenone	450
veratryl acetone	608
verbanone	380
verbenene	267
verbenone	381
verbenyl acetate, <i>trans</i> -..	412
vernaldehyde	554
versalide.	733
vertocitral C, <i>trans</i> -	320
vetinon.	481
vetispirene, $\alpha$ -	541
vetispirene, $\beta$ -	542
vetivenene, $\beta$ -	591
vetivenene, $\gamma$ -...	577
vetivone, $\alpha$ -.....	728
vetivone, $\beta$ -.	724
vetselinenol...	691
viktol, main isomer	669
viktol, minor isomer-I.	660
viktol, minor isomer-II.	662
vinylguaiaicol	431
viridiflorol.....	617
vulgarone A	621
vulgarone B	653
widdrol.	621
xanthorrhizol.	706
ylangene, $\alpha$ -	460
ylangene, $\beta$ -.....	495

yomogi alcohol.....	282
zingiberene, $\alpha$ -....	548
zizaene	515
zizanoic acid....	722
zizanol	665
zonarene.	574
zonarene, <i>epi</i> -	552

## Перечень веществ в порядке увеличения индексов удерживания

493	propanol, <i>iso</i> -
514	butanol, <i>tert</i> -
535	allyl alcohol
546	propanol, <i>n</i> -
600	hexane, <i>n</i> -
601	butanol, 2-
617	butanol, <i>iso</i> -
628	pentanol, <i>tert</i> -
652	butanol, <i>n</i> -
700	heptane, <i>n</i> -
719	cyclohexane, methyl-
726	pentanol, <i>iso</i> -
729	butanol, 2-methyl-
752	butyl acetate, 2-
759	pentanol, <i>n</i> -
762	toluene
769	butyl acetate, <i>iso</i> -
772	methyl 3-methylbutanoate
780	cyclopentanol
781	but-2- <i>en</i> -1-ol, 2-methyl-
788	pentyl formate, <i>iso</i> -
790	cyclopentanone
794	oct-1-ene
798	butyl formate, 2-methyl-
798	propyl isobutanoate, <i>iso</i> -
799	mesityl oxide
800	octane, <i>n</i> -
801	hexanal
809	pentyl acetate, <i>tert</i> -
813	butyl acetate, <i>n</i> -
817	pyrazine, methyl-
822	methyl pentanoate
823	octa-1,3-diene
824	pentyl formate
824	butyl isobutanoate, <i>tert</i> -
829	furfural
838	isovaleric acid

- 839 diacetone alcohol  
839 allyl isobutanoate  
842 cyclopentanone, 3-methyl-  
847 ethyl 2-methylbutanoate  
848 butanoic acid, 2-methyl-  
849 salvene, (*Z*)-  
850 ethyl 3-methylbutanoate  
851 oct-1-ene, 7-methyl-  
851 hex-2-enal, (*E*)-  
851 hex-3-en-1-ol, (*Z*)-  
851 furfuryl alcohol  
853 propyl isobutanoate, *n*-  
858 ethylbenzene  
865 hexanol, *n*-  
875 pentyl acetate, *iso*-  
877 octa-1,3,5-triene  
877 butyl acetate, 2-methyl-  
880 pentanoic acid  
884 cyclofenchene  
884 isopentenyl acetate  
884 santene  
885 cyclohexanol  
887 propyl 2-methylbutanoate, *iso*-  
890 non-1-ene  
891 heptan-2-one  
891 cyclohexene, 3,3-dimethyl-6-methylene-  
892 furan, 2-butyl-  
893 cyclohexanone  
894 butyl isobutanoate, 2-  
895 propyl 3-methylbutanoate, *iso*-  
896 tetrahydrofuran, 2,5-diethyl-  
900 nonane, *n*-  
901 bornylene  
902 ethyl pentanoate  
902 heptanal  
906 furfuryl formate  
906 cyclopent-2-enone, 2-methyl-  
908 santolina triene  
910 tetrahydrofuran, 2-ethyl-5-methyl-5-vinyl-  
914 pentyl acetate, *n*-  
914 pyronene,  $\alpha$ -  
914 butyl isobutanoate, *iso*-  
915 tetrahydrofuran, 2-methyl-2,5-divinyl-  
916 butyl 2-methylbutanoate, *tert*-  
916 pyrazine, 2,5-dimethyl-  
917 furan, 2-acetyl-  
918 pyrazine, 2,6-dimethyl-  
919 hex-3-en-1-yl formate, (*Z*)-  
920 pyrazine, ethyl-  
921 tricyclene

- 922 prenyl acetate  
923 cumene  
924 pyrazine, 2,3-dimethyl-  
926 thujene, 3-  
926 artemisia triene  
927 hexyl formate, *n*-  
927 butyl 3-methylbutanoate, *tert*-  
932 allyl 2-methylbutanoate  
932 pinene,  $\alpha$ -  
933 pentyl isobutanoate, *tert*-  
934 pyrazine, vinyl-  
935 allyl 3-methylbutanoate  
936 fenchene,  $\beta$ -  
939 ethyl tiglate  
939 propyl pentanoate, *iso*-  
940 heptan-3-one, 5-methyl-  
942 cyclopentyl acetate  
943 thuja-2,4(10)-diene  
944 citronellene,  $\beta$ -  
945 fenchene,  $\alpha$ -  
945 propyl 2-methylbutanoate, *n*-  
947 camphene  
949 propyl 3-methylbutanoate, *n*-  
949 cyclohexanone, 3-methyl-  
950 furanone, 5,5-dimethyl-2(5H)-  
952 butyl isobutanoate, *n*-  
952 verbenene  
955 hept-2-enal, (*E*)-  
956 furan, 2-(2-methylpropyl)-  
958 benzaldehyde  
959 cyclohexyl formate  
961 furfural, 5-methyl-  
963 propyl senecioate, *iso*-  
966 pinane, *trans*-  
968 butan-2-one, 1-acetyloxy-  
968 heptanol, *n*-  
970 cyclohepta-1,3,5-triene, 3,7,7-trimethyl-  
971 pyran, 2H-, 2-ethenyltetrahydro-2,6,6-trimethyl-  
972 butyl pentanoate, *tert*-  
973 sabinene  
973 menthane, *cis*-*para*-  
975 furan, 2-acetyl-3-methyl-  
975 pinene,  $\beta$ -  
978 pinane, *cis*-  
979 oct-1-en-3-ol  
982 pyronene,  $\beta$ -  
983 menthene, 3-, *para*-  
984 butyl 2-methylbutanoate, 2-  
984 allyl pentanoate  
987 octan-3-one

- 987 hept-5-*en*-2-one, 6-methyl-  
989 menthane, *trans-para*-  
990 cineol, 1,8-, 2,3-dehydro-  
990 butyl 3-methylbutanoate, 2-  
991 myrcene,  $\beta$ -  
992 mesitylene  
992 furan, 2-pentyl  
993 herboxide, *trans*-  
993 phenetole  
995 hexanoic acid  
996 octan-3-ol  
996 furfuryl acetate  
997 pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-  
998 propyl pentanoate, *n*-  
999 pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-  
1000 octan-2-ol  
1000 decane, *n*-  
1000 carene, 2-  
1001 ethyl hexanoate  
1001 pyrazine, trimethyl-  
1001 yomogi alcohol  
1003 limonene, pseudo-  
1003 octanal  
1003 pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-  
1004 pyrrole, 2-formyl-1-methyl-  
1004 phellandrene,  $\alpha$ -  
1004 butyl 2-methylbutanoate, *iso*-  
1005 mentha-1,5,8-triene  
1007 butyl 3-methylbutanoate, *iso*-  
1007 hex-3-*en*-1-yl acetate, (*Z*)-  
1008 herboxide, *cis*-  
1008 ethyl 2-furyl ketone  
1010 carene, 3-  
1010 hepta-2,4-dienal, (*E*-,*E*)-  
1013 butyl isobutanoate, 3-methyl-  
1014 pyrazine, 2-methyl-6-vinyl-  
1014 hexyl acetate, *n*-  
1015 cineol, 1,4-  
1017 pyrazine, 2-methyl-5-vinyl-  
1017 butyl isobutanoate, 2-methyl-  
1017 terpinene,  $\alpha$ -  
1020 anisole, *para*-methyl-  
1020 menth-1-ene, *para*-  
1021 pseudocumene  
1022 cymene, *meta*-  
1024 cymene, *para*-  
1025 pentyl 2-methylbutanoate, *tert*-  
1026 corylone  
1028 phellandrene,  $\beta$ -  
1028 limonene

- 1029 herboxide, *iso*-  
1029 heptyl formate, *n*-  
1031 cineol, 1,8-  
1033 cyclohexanone, 2,6,6-trimethyl-  
1033 benzyl alcohol  
1034 pentyl 3-methylbutanoate, *tert*-  
1035 butyl pentanoate, 2-  
1037 santolina alcohol  
1038 ocimene, *cis*-,  $\beta$ -  
1039 oct-3-*en*-2-one, (*E*)-  
1039 cymene, *ortho*-  
1040 cyclohexyl acetate  
1040 lavender lactone  
1041 salicylaldehyde  
1042 indene  
1042 butyl 2-methylbutanoate, *n*-  
1042 phenylacetaldehyde  
1043 heptyl acetate, 2-  
1047 butyl 3-methylbutanoate, *n*-  
1048 ocimene, *trans*- $\beta$ -  
1048 nonan-2-one  
1051 arbusculone, *cis*-  
1051 pentyl isobutanoate, *n*-  
1054 butyl pentanoate, *iso*-  
1055 cresol, *ortho*-  
1058 terpinene,  $\gamma$ -  
1058 oct-2-enal, (*E*)-  
1058 prenyl isobutanoate  
1060 pyrrole, 2-acetyl-  
1061 furaneol  
1062 artemisia ketone  
1064 acetophenone  
1066 sabinene hydrate, *trans*-  
1070 mentha-3,8-diene, *para*-  
1070 arbusculone, *trans*-  
1070 octanol, *n*-  
1073 pyrrole, 2-acetyl-1-methyl-  
1073 nonan-5-one  
1073 furanolinol oxide, *trans*-  
1073 nonan-4-one  
1073 octyl formate, 2-  
1073 myrcenol, dihydro-  
1075 cyclopentyl isobutanoate  
1077 cresol, *para*-  
1077 benzyl formate  
1078 pentyl pentanoate, *tert*-  
1078 pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-  
1079 butyl 3-methyl-2-butenate, *iso*-  
1080 non-1-*en*-3-ol  
1081 heptanoic acid

- 1082 cymenene, *meta*-  
1083 pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-  
1083 camphenilone  
1084 difurylmethane, 2,2'-  
1084 artemisia alcohol  
1085 pyrazine, 5-ethyl-2,3-dimethyl-  
1086 terpinolene, *iso*-  
1088 furfuryl propionate  
1088 terpinolene  
1088 fenchone  
1089 guaiacol  
1089 furanolinalool oxide, *cis*-  
1089 cymenene. *para*-  
1090 linalool, dehydro-  
1092 undec-1-ene  
1093 octa-3,5-diene-2-one  
1094 butyl pentanoate, *n*-  
1094 methyl benzoate  
1095 hexanal, diethylacetal  
1097 pinane, 2,3-epoxy-, *trans*-  
1097 nona-1,3,7-triene, 4,8-dimethyl-, (*Z*)-  
1098 rosefuran  
1098 sabinene hydrate, *cis*-  
1100 ethyl heptanoate  
1100 undecane, *n*-  
1100 linalool  
1101 perillene  
1101 pentyl 2-methylbutanoate, *iso*-  
1103 filifolone  
1103 photocitral B  
1104 fenchocamphorone,  $\alpha$ -  
1105 hotrienol  
1105 nonanal  
1105 butyl 2-methylbutanoate, 2-methyl-  
1106 vertocitral C, *trans*-  
1106 pentyl 3-methylbutanoate, *iso*-  
1106 phenol, 2,6-dimethyl-  
1106 thujone,  $\alpha$ -  
1107 benzofuran. 2-methyl-  
1108 pyranolinalool oxide, keto-  
1109 butyl 3-methylbutanoate, 2-methyl-  
1109 maltol  
1111 rose oxide, *cis*-  
1112 phenyl ethyl alcohol  
1112 mentha-1,3,8-triene  
1113 pyrazine, 2-acetyl-5-methyl-  
1113 fenchol,  $\alpha$ -  
1113 oct-1-en-3-ol acetate  
1114 tabaxol  
1114 heptyl acetate, *n*-



- 1114 isopentenyl 2-methylbutanoate
- 1116 chrysanthanol, *trans*-
- 1117 thujone,  $\beta$ -
- 1117 nona-1,3,7-triene, 4,8-dimethyl-, (*E*)-
- 1117 fenchol,  $\beta$ -
- 1118 pyrazine, 2-acetyl-6-methyl-
- 1118 isopentenyl 3-methylbutanoate
- 1119 isophorone
- 1120 sabina ketone, dehydro-
- 1121 menth-2-en-1-ol, *para*-, *cis*-
- 1121 cyclohex-2-enone, 4-hydroxy-4-methyl-
- 1121 mentha-2,8-dien-1-ol, *trans*-, *para*-
- 1122 butyl senecioate, *n*-
- 1125 plinol
- 1126 chrysanthenone
- 1126 furfuryl isobutanoate
- 1126 octyl acetate, 3-
- 1126 campholenal,  $\alpha$ -
- 1127 rose oxide, *trans*-
- 1129 ocimene, allo-
- 1130 octyl formate, *n*-
- 1130 epoxycarane, 3,4-, *cis*-
- 1130 cyclohexene, 4-acetyl-1-methyl-
- 1133 limonene oxide, *cis*-
- 1133 myroxide, (*Z*)-
- 1134 epoxycarane, 3,4-, *trans*-
- 1134 geijerene, *cis*-
- 1134 linalool, dihydro-
- 1135 mentha-2,8-dien-1-ol, *cis*-, *para*-
- 1135 terpineol, 1-
- 1135 thujol, *iso*-
- 1136 nopinone
- 1137 limonene oxide, *trans*-
- 1138 pinocarveol, *trans*-
- 1139 pinene epoxide,  $\beta$ -, *cis*-
- 1139 benzyl cyanide
- 1140 pentyl 2-methylbutanoate, *n*-
- 1140 sabinol, *cis*-
- 1141 ocimene, *neo*-allo-
- 1141 pinanol, 2-, *trans*-
- 1141 menth-2-en-1-ol, *para*-, *trans*-
- 1141 octyl acetate, 2-
- 1141 geijerene
- 1143 myroxide, (*E*)-
- 1144 terpineol, *cis*- $\beta$ -
- 1144 camphor
- 1145 terpinolene, epoxy-
- 1145 isopulegol, *neo*-
- 1145 hex-3-en-1-yl isobutanoate, (*Z*)-
- 1145 pentyl 3-methylbutanoate, *n*-

- 1146 prenyl 2-methylbutanoate
- 1148 isopulegol
- 1148 non-2-enal, (*Z*)-
- 1148 cyclohexanol, 4-isopropenyl-, *cis*-
- 1148 camphene hydrate
- 1149 menth-3-en-8-ol, *para*-
- 1149 photocitral A
- 1150 thujol, *neo-iso*-
- 1150 hexyl isobutanoate, *n*-
- 1151 prenyl 3-methylbutanoate
- 1152 cyclohexanol, 4-isopropenyl-, *trans*-
- 1154 pentyl pentanoate, *iso*-
- 1154 menthone
- 1154 citronellal
- 1155 pinene epoxide,  $\beta$ -, *trans*-
- 1155 pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-
- 1155 nerol oxide
- 1155 cyclohexanone, 4-isopropenyl-
- 1156 borneol, *iso*-
- 1156 isopulegol, *iso*-
- 1156 sabina ketone
- 1157 butyl pentanoate, 2-methyl-
- 1157 pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-
- 1158 decan-2-one
- 1161 pinocamphone
- 1161 non-2-enal, (*E*)-
- 1162 pinocarvone
- 1162 chrysanthemyl alcohol, *trans*-
- 1163 chrysanthenol, *cis*-
- 1164 chrysanthemyl alcohol, *cis*-
- 1164 terpineol, *trans*- $\beta$ -
- 1165 menthone, *iso*-
- 1165 benzyl acetate
- 1166 borneol
- 1166 menthol, *neo*-
- 1167 terpineol,  $\delta$ -
- 1167 cyclopentyl 2-methylbutanoate
- 1168 mentha-1,5-dien-8-ol, *para*-
- 1168 isopulegol, *neo-iso*-
- 1168 lavandulol
- 1169 campholenol,  $\gamma$ -
- 1170 pyranolinalool oxide, *cis*-
- 1171 ethyl benzoate
- 1172 nonanol,
- 1172 umbellulone
- 1173 santolina alcohol acetate
- 1174 furfuryl butanoate
- 1174 artemisia alcohol acetate
- 1174 cyclohexyl isobutanoate
- 1175 menthol

- 1175 pinocamphone, *iso*-  
1175 car-2-en-4-ol, *trans*-  
1175 pyranolinalool oxide, *trans*-  
1176 rose furan epoxide  
1176 phenyl ethyl formate, 2-  
1176 cyclopentyl 3-methylbutanoate  
1177 isopulegone, *cis*-  
1177 terpinen-4-ol  
1181 myrtanal, *cis*-  
1181 naphthalene  
1182 octanoic acid  
1183 isogeranial  
1183 pyrrole, 1H-1-(2-furanylmethyl)-  
1183 ethyl linalool, (*Z*)-  
1184 methylacetophenone, *para*-  
1184 thujenal  
1184 cymen-8-ol, *meta*-  
1184 menthol, *iso*-  
1185 pentyl 3-methyl-2-butenolate, *iso*-  
1186 cymen-8-ol, *para*-  
1186 pinocarveol, *cis*-  
1186 dill ether  
1187 fenchyl formate,  $\beta$ -  
1187 cryptone  
1187 caran-4-one, *iso*-  
1187 hex-3-enyl butanoate, (*Z*)-  
1188 mentha-1,8(10)-diene, 3,9-epoxy, *para*-, (3*R*\*,4*R*\*)-  
1188 myrtanal, *trans*-  
1190 car-3(10)-en-4-ol, *trans*-  
1191 mentha-1(7),8-dien-2-ol, *para*-, *trans*-  
1191 terpineol,  $\alpha$ -  
1191 menthol, *neo-iso*-  
1192 pentyl pentanoate, *n*-  
1192 dodec-1-ene  
1193 hexyl butanoate, *n*-  
1193 cresol, 2-methoxy-*para*-  
1193 caran-4-ol  
1193 methyl salicylate  
1194 caran-4-ol (isomer)  
1194 caran-4-one  
1194 thujenol  
1195 myrtenal  
1195 phenyl ethyl acetate, 1-  
1195 piperitol, *cis*-  
1195 nona-2,4-dienal, (*E*-,*Z*-) or (*Z*-,*E*-)-  
1196 carveol, dihydro-*neo*-  
1196 ethyl linalool (*E*)-  
1196 dec-4-enal, (*Z*)-  
1196 carveol, dihydro-  
1197 citronellol, dihydro-

- 1197 myrtenol  
1198 dihydrocarvone, *cis*-  
1199 methyl chavicol  
1199 oct-2-*en*-1-ol acetate, (*Z*)-  
1199 terpineol,  $\gamma$ -  
1200 dodecane, *n*-  
1202 trinanastreptene  
1202 octa-3,5,7-triene-2-ol, 2,6-dimethyl- (isomer 1)  
1203 elsholtzia ketone  
1204 folione  
1204 campholenol,  $\alpha$ -  
1205 carvone, dihydro-, *trans*-  
1205 car-2-*en*-4-ol, *cis*-  
1206 decanal  
1207 piperitol, *trans*-  
1207 verbanone  
1209 methyl chrysanthemate, *cis*-  
1210 verbenone  
1210 octa-3,5,7-triene-2-ol, 2,6-dimethyl- (isomer 2)  
1213 methyl chrysanthemate, *trans*-  
1213 benzofuran, 3,6-dimethyl-  
1213 octyl acetate, *n*-  
1213 furfuryl 2-methylbutanoate  
1214 nona-2,4-dienal, (2*E*-,4*E*)-  
1215 carveol, dihydro-, *-iso*-  
1215 pulegol, *trans*-  
1215 menth-1-*en*-9-al, *para*-  
1217 menth-1-*en*-9-al, *para*- (isomer)  
1217 linalyl formate  
1217 oct-2-enoic acid, (*E*)-  
1218 linalyl formate, dehydro-  
1218 elsholtzia ketone,  $\alpha$ -dehydro-  
1219 carveol, *trans*-  
1220 furan, 3-phenyl-  
1220 phenyl acetaldehyde dimethyl acetal  
1220 cyclocitral,  $\beta$ -  
1221 pent-3-*en*-2-ol, 5-(3-furyl)-2-methyl-  
1221 fenchyl acetate,  $\alpha$ -  
1222 benzaldehyde, 3-isopropyl-  
1223 car-2-*en*-4-one  
1223 furfuryl 3-methylbutanoate  
1224 cyclopentyl pentanoate  
1224 1,8-cineol, 2-*exo*-hydroxy-  
1227 austrolol  
1228 mentha-1(7),8-*dien*-2-ol, *para*-, *cis*-  
1229 carveol, dihydro-, *neo-iso*-  
1229 citronellol  
1229 bornyl formate  
1229 pulegol, *cis*-  
1230 nonyl formate, *n*-

- 1230 davanone, nor-  
1230 nerol  
1233 carveol, *cis*-  
1233 hex-3-*en*-1-yl 2-methylbutanoate, (*Z*)-  
1235 fenchyl acetate,  $\beta$ -  
1236 thymol methyl ether  
1237 hex-3-*en*-1-yl 3-methylbutanoate, (*Z*)-  
1237 chrysanthenyl acetate, *trans*-  
1238 hexyl 2-methylbutanoate, *n*-  
1239 menthyl formate  
1240 1,8-cineol, 3-*exo*-hydroxy-  
1241 cumine aldehyde  
1241 pulegone  
1242 neral  
1243 hexyl 3-methylbutanoate, *n*-  
1244 prenyl tiglate, (*E*)-  
1245 carvacrol methyl ether  
1245 carvone  
1248 heptyl isobutanoate, *n*-  
1248 pinocamphone, 2-hydroxy-*trans*-  
1249 carvotanacetone  
1250 menth-1-*en*-6-one, *meta*-  
1251 butyl hexanoate, 3-methyl-  
1253 anethol, *cis*-  
1253 car-3-*en*-2-one  
1254 artemisia alcohol propionate  
1254 butyl hexanoate, 2-methyl-  
1255 geraniol  
1255 piperitone epoxide  
1255 anis aldehyde  
1255 piperitone  
1257 linalyl acetate  
1258 phenyl ethyl acetate, 2-  
1259 carvenone  
1259 octanolide, 4-  
1260 benzyl propionate  
1260 dec-4-*en*-1-ol, (*Z*)-  
1261 myrtanol, *trans*-  
1262 methyl citronellate  
1263 dec-2-enal, (*E*)-  
1263 chrysanthenyl acetate, *cis*-  
1265 octyl isobutanoate, 2-  
1266 dec-9-*en*-1-ol  
1266 furan-2-one, 5-pentyl-3H-  
1267 thujyl acetate, *iso*-  
1268 cyclohexyl 2-methylbutanoate  
1268 caran-4-one, 3-hydroxy-  
1268 undecavertol  
1270 cinnamic aldehyde, (*E*)-  
1272 furfuryl pentanoate

- 1273 geranial  
1273 isopiperitenone  
1273 decanol, *n*-  
1274 ethyl chrysanthemate, *cis*-  
1275 pregeijerene B  
1275 perilla aldehyde  
1275 linalyl acetate, dihydro-  
1276 phellandral  
1277 isopulegol acetate  
1277 verbenyl acetate, *trans*-  
1277 furomyrcenol  
1277 terpineol acetate, *trans*-, dihydro-,  $\beta$ -  
1277 menthyl acetate, *neo*-  
1277 cyclohexyl 3-methylbutanoate  
1277 citronellyl formate  
1280 mentha-1,3-dien-7-ol  
1280 ethyl chrysanthemate, *trans*-  
1280 nonanoic acid  
1280 thujyl acetate, *neo*-  
1283 mentha-1,3-dien-7-al  
1283 neryl formate  
1284 benzyldiacetylene  
1285 hex-3-*en*-1-yl pentanoate, (*Z*)-  
1287 chrysanthemyl alcohol acetate, *trans*-  
1287 bornyl acetate  
1287 anethol, *trans*-  
1288 dihydroedulan  
1289 pregeijerene  
1289 floralate, *cis*-  
1289 safrol  
1289 pentyl hexanoate, *n*-  
1289 pyranolinalool oxide acetate, *trans*-  
1289 citronellal, hydroxy-  
1290 hexyl pentanoate, *n*-  
1292 thymol  
1292 tridec-1-ene  
1292 lavandulyl acetate  
1293 cumin alcohol  
1293 indole  
1294 deca-2,4-dienal, (*2E*-,*4Z*)-  
1294 chrysanthemyl alcohol acetate, *cis*-  
1294 undecan-2-one  
1295 sabinyл acetate, *trans*-  
1295 menthyl acetate  
1295 cyclohexyl acetate, *cis*-2-*tert*-butyl-  
1298 benzyl isobutanoate  
1298 theaspirane A  
1299 perilla alcohol  
1300 tridecane, *n*-  
1300 terpineol acetate, *trans*-, dihydro-,  $\alpha$ -

- 1301 pinocarvyl acetate, *trans*-
- 1302 carvacrol
- 1302 difurfuryl ether
- 1304 geranyl formate
- 1304 octyl proanoate, *n*-
- 1304 elsholtzia ketone, dehydro-
- 1305 chrysanthemolactone, dihydro-
- 1305 ascaridol, *iso*-
- 1305 methyl cinnamate, (*Z*)-
- 1306 terpineol formate,  $\alpha$ -
- 1306 cinnamyl alcohol, (*E*)-
- 1308 undecanal
- 1309 menthyl acetate, *iso*-
- 1311 fenchyl propionate,  $\alpha$ -
- 1312 nonyl acetate, *n*-
- 1312 jasmorange
- 1313 vinylguaiacol
- 1313 isopulegol acetate, *neo-iso*-
- 1313 mentha-1(7),8-dien-2-ol acetate, *para*-, *trans*-
- 1313 caran-4-ol acetate
- 1313 floralate, *trans*-
- 1315 pinocarvyl acetate, *cis*-
- 1315 car-3-en-5-one
- 1315 cyclohexyl acetate, *trans*-2-*tert*-butyl-
- 1316 benzaldehyde, 2,3,6-trimethyl-
- 1316 terpineol acetate, *cis*-, dihydro-,  $\alpha$ -
- 1316 theaspirane B
- 1317 deca-2,4-dienal, (2*E*-,4*E*)-
- 1320 chrysanthenone epoxide
- 1321 dimethyl phenethyl acetate,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -
- 1322 hexyl senecioate, *n*-
- 1322 naginata ketone alcohol
- 1325 geranic acid, methyl ester
- 1325 silphiperfol-5-ene
- 1325 cyclohexyl pentanoate
- 1325 car-3-en-2,5-dione
- 1326 hex-3-en-1-yl tiglate, (*Z*)-
- 1327 myrtenyl acetate
- 1327 chrysanthenyl propionate, *trans*-
- 1328 butyl benzoate, *iso*-
- 1329 terpineol acetate, *cis*-, dihydro-,  $\beta$ -
- 1329 mentha-1,4-dien-7-ol, *para*-
- 1331 hexyl tiglate, *n*-
- 1331 decyl formate
- 1333 presilphiperfol-7-ene
- 1333 artemisia alcohol butanoate
- 1334 cyclohexyl acetate, 4-*tert*-butyl-, *cis*-
- 1335 oct-2-en-1-ol isobutanoate, (*Z*)-
- 1336 heptyl 2-methylbutanoate, *n*-
- 1337 cycloax-4(15)-ene

- 1338 elemene,  $\delta$ -  
1339 linalyl propionate, dehydro-  
1339 carveol acetate, *trans*-  
1339 bicycloelemene  
1339 safrol, *iso*-, (*Z*)-  
1340 limonene glycol  
1340 clovan-2,9-diene  
1342 heptyl 3-methylbutanoate, *n*-  
1343 piperitenone  
1343 piperitol acetate, *trans*-  
1344 silphin-1-ene  
1344 silhiperfol-5-ene. 7-*epi*-  
1346 fragransyl acetate  
1347 octyl isobutanoate, *n*-  
1347 jasmatone  
1348 benzyl butanoate  
1350 irivone  
1351 cubebene,  $\alpha$ -  
1351 ethyl 3-phenylpropionate  
1351 terpineol acetate,  $\alpha$ -  
1352 longipinene,  $\alpha$ -  
1353 octyl 2-methylbutanoate, 2- (diastereomer I)  
1353 phenyl ethyl propionate, 2-  
1354 cinnamyl formate, (*E*)-  
1354 octyl 2-methylbutanoate, 2- (diastereomer II)  
1355 valerophenone  
1355 citronellyl acetate  
1356 thymol acetate  
1356 chrysanthenyl propionate, *cis*-  
1356 benzaldehyde, 2,3,4-trimethyl-  
1356 perilla alcohol, formate  
1357 fenchyl isobutanoate,  $\alpha$ -  
1359 eugenol  
1360 clova-2,7-diene, 12(8 $\rightarrow$ 9)*abeo*-  
1360 clovene  
1361 nepetalactone, (4*aS*-, 7*S*-, 7*aS*)-  
1361 octyl 3-methylbutanoate, 2-  
1361 geranic acid  
1364 nonanolide, 4-  
1364 artemisia alcohol 2-methyl butanoate (diastereomer)  
1365 undec-2-enal, (*E*)-  
1366 neryl acetate  
1367 artemisia alcohol 2-methyl butanoate  
1367 carveol acetate, *cis*-  
1367 5,8-cyclocaryophyll-4-ene, (1*R*-, 8*R*-, 9*S*)-  
1368 solanone, (*E*)-  
1368 cyclosativene  
1368 piperitenone oxide  
1369 eugenol, dihydro-  
1370 cyclohexyl acetate, 4-*tert*-butyl-, *trans*-



- 1370 longicyclene
- 1370 decanoic acid
- 1371 linalyl isobutanoate, dehydro-
- 1371 caryophyll-4(12)-ene, 5,8-cyclo-(1*R*-,5*S*-,8*R*-,9*S*)-
- 1372 chrysanthenyl isobutanoate, *trans*-
- 1372 ylangene,  $\alpha$ -
- 1373 dodecan-6-one
- 1374 undecanol, *n*-
- 1374 artemisia alcohol 3-methyl butanoate
- 1375 damascone, (*Z*)- $\alpha$ -
- 1375 linalyl isobutanoate
- 1375 oct-2-enal, 2-butyl-
- 1375 carvacrol acetate
- 1376 silphiperfol-6-ene
- 1377 safrol, *iso*-, (*E*)-
- 1378 bornyl propionate
- 1378 copaene,  $\alpha$ -
- 1378 caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-,  $\Delta^{5,6}$ -
- 1378 oct-2-en-1-ol butanonate, (*Z*)-
- 1378 ethyl cinnamate (*Z*-)
- 1380 caryophyll-4-ene, 3,8-cyclo-(1*R*-,3*S*-,8*S*-,9*R*)-
- 1380 sobrerol, *trans*-
- 1381 panasinsene,  $\beta$ -
- 1381 modhephene
- 1381 patchoulene,  $\beta$ -
- 1381 daucene
- 1381 cubebene, 7-
- 1381 menthyl propionate
- 1382 caryophyllane, 3,8-cyclo-, (1*R*-,3*S*-,4*R*-,8*R*-,9*R*)-
- 1382 sabinyl propionate, *trans*-
- 1382 lavandulyl propionate
- 1382 funebrene,  $\alpha$ -
- 1383 caryophyll-3-ene, 10(9 $\rightarrow$ 8)*abeo*-, 5,9-cyclo- (1*R*-,5*S*-,8*S*-,9*S*)-
- 1384 jasmone, dihydro-
- 1385 methyl cinnamate, (*E*)-
- 1385 geranyl acetate
- 1385 damascenone,  $\beta$ -(*E*)-
- 1387 duprezianene,  $\alpha$ -
- 1387 bourbonene,  $\beta$ -
- 1387 isocomene,  $\alpha$ -
- 1387 methyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate
- 1388 bourbonene,  $\beta$ -, 1,5-di-*epi*-
- 1388 hexyl hexanoate, *n*-
- 1388 longifolene, *iso*-
- 1388 nepetalactone, (4*aS*-,7*S*-,7*aR*)-
- 1388 benzyl 2-methylbutanoate
- 1389 heptyl pentanoate, *n*-
- 1389 pacifigorgia-1(9),10-diene
- 1389 spiroaxa-5,7-diene, (1*R*-,2*S*)-
- 1390 spiroaxa-5,8-diene, (1*S*-,2*S*)-

- 1390 sativene  
1391 octyl butanoate, *n*-  
1391 sesquithujene, 7-*epi*-  
1391 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-.  $\Delta^{5,6}$ -  
1392 tetradec-1-ene  
1392 bicyclo-4(15)-oppositene  
1392 elemene,  $\beta$ -  
1392 cubebene,  $\beta$ -  
1392 jasmone, (*E*)-  
1393 nepetalactone, (4a*S*-,7*R*-,7a*S*)-  
1394 damascone, (*E*)- $\alpha$ -  
1395 isocaryolane, 1,8-di-*epi*- $\Delta^{8,9}$ -  
1396 petasitene  
1396 methyl deca-2,4-dienoate  
1396 benzyl 3-methylbutanoate  
1396 phenylethyl isobutanoate, 2-  
1399 vetinon  
1399 jasmone, (*Z*)-  
1399 chrysanthenyl isobutanoate, *cis*-  
1399 nepetalactone, (4a*S*-,7*R*-,7a*R*)-  
1400 tetradecane, *n*-  
1401 fenchyl butanoate,  $\alpha$ -  
1401 cedrene, 7-*epi*- $\alpha$ -  
1401 cyperene  
1401 clovane  
1401 longipinene,  $\beta$ -  
1401 davanafuran, isomer  
1403 helifolene  
1404 octyl pentanoate, 2-  
1404 microbiotene,  $\alpha$ -  
1405 selina-4(15),6-diene, *cis*-  
1406 methyl eugenol  
1407 isocomene,  $\beta$ -  
1407 sesquithujene  
1408 longifolene  
1408 caryolane  
1409 cycloseychellene  
1409 dodecanal  
1410 barbatene,  $\alpha$ -  
1411 decyl acetate, *n*-  
1412 cedrene,  $\alpha$ -  
1412 gurjunene,  $\alpha$ -  
1412 isocaryophyllene  
1413 methyleugenol, dihydro-  
1414 funebreene,  $\beta$ -  
1414 chrysanthemyl alcohol isobutanoate, *trans*-  
1415 isocaryolane  
1415 pacifigorgia-1(6),10-diene  
1415 isocaryolane,  $\Delta^{8,9}$   
1416 bergamotene, *cis*- $\alpha$ -

- 1416 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-  
1416 bornyl isobutanoate  
1417 sabinyl isobutanoate, *trans*-  
1417 menthyl isobutanoate  
1418 davanafuran, *cis*-, *threo*-  
1421 cedrene,  $\beta$ -  
1421 santalene,  $\alpha$ -  
1421 linalyl butanoate, dehydro-  
1422 caryophyllene  
1422 ylangene,  $\beta$ -  
1423 linalyl butanoate  
1423 cumyl alcohol acetate  
1424 oct-2-*en*-1-ol 2-methylbutanoate, (*Z*)-  
1424 thymohydroquinone dimethyl ether  
1425 nopyl acetate  
1425 caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-  
1425 lavandulyl isobutanoate  
1426 carvone hydrate  
1426 opposita-4(15),11-diene  
1427 oct-2-*en*-1-ol 3-methylbutanoate, (*Z*)-  
1427 himachala-2,4-diene  
1427 opposita-4(15),7-diene  
1428 elemene,  $\gamma$ - (*cis*-isomer)  
1429 ionone,  $\alpha$ -(*E*)-  
1430 caryophylla-4(12),8(13)-diene  
1432 undecyl formate, *n*-  
1432 selina-4(15),5-diene  
1432 copaene,  $\beta$ -  
1433 thujopsene, *cis*-  
1433 gurjunene,  $\beta$ -  
1434 caryophylla-3,7-diene (3*Z*-.7*Z*)-  
1435 coumarin  
1436 bergamotene, *trans*-,  $\alpha$ -  
1436 octyl 2-methylbutanoate, *n*-  
1436 floramat  
1436 elemene,  $\gamma$ -  
1437 terpineol propionate,  $\alpha$ -  
1437 perilla alcohol acetate  
1438 bazzanene, *iso*-  
1438 isoamyl benzoate  
1439 korajene.  $\beta$ -  
1439 ionone, dihydro- $\beta$ -  
1440 aromadendrene  
1440 octyl 3-methylbutanoate, *n*-  
1441 guaiane,  $\alpha$ -  
1442 korajene,  $\gamma$ -  
1442 egenal, (*Z*)-  
1442 selina-5,11-diene  
1443 barbatene,  $\beta$ -  
1443 birkenal

- 1443 phenylethyl butanoate, 2-  
1443 chrysanthenyl butanoate, *cis*-  
1443 seychellene  
1444 farnesene, (*Z*)- $\beta$ -  
1445 citronellyl propionate  
1445 thymol propionate  
1445 isogermacrene D  
1445 guaia-6,9-diene  
1446 benzyl pentanoate  
1446 cinnamyl acetate, (*E*)-  
1446 nonyl isobutanoate, *n*-  
1446 acora-3,9-diene  
1448 prezizaene  
1448 muurola-3,5-diene, *cis*-  
1449 propanal, 2-(4-*tert*-butylphenyl)-  
1449 santolene, *epi*- $\beta$ -  
1451 caryophylla-3,8(13)-diene, (3*Z*)-  
1451 neoclovene,  $\alpha$ -  
1451 panasinsene,  $\alpha$ -  
1451 zizaene  
1452 himachalene,  $\alpha$ -  
1452 guaia-1(5),6-diene, *cis*-  
1452 fenchyl 3-methylbutanoate,  $\alpha$ -  
1452 muurola-3,5-diene, *trans*-  
1453 fenchyl 2-methylbutanoate,  $\alpha$ -  
1454 geranylacetone  
1454 selina-4(15),6-diene  
1455 guaia-1(5),6-diene, *trans*-  
1455 humulene,  $\beta$ -  
1455 clova-3,5-diene, 14(4 $\rightarrow$ 3)*abeo*-  
1455 egenal, (*E*)-  
1456 humulene  
1456 neryl propionate  
1456 patchoulene,  $\alpha$ -  
1457 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ pa-epoxy-, 1-*epi*-  
1458 ethyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate  
1458 farnesene, (*E*)- $\beta$ -  
1459 methyl isoeugenol, (*Z*)-  
1461 patchoulene,  $\delta$ -  
1461 chrysanthenyl 2-methylbutanoate, *trans*-  
1461 chrysanthemyl alcohol butanoate, *trans*-  
1462 valerena-4,7(11)-diene  
1462 cabreuva oxide B  
1462 acora-3,10(14)-diene  
1462 santalene,  $\beta$ -  
1462 cyclamen aldehyde  
1462 muurola-4,11-diene  
1463 isocaryophyllene, 9-*epi*-  
1464 aromadendrene, allo-  
1465 muurola-4(14),5-diene, *cis*-

- 1465 linalyl 2-methylbutanoate  
1466 ethyl cinnamate, (*E*)-  
1466 eugenol formate  
1467 lavandulyl butanoate  
1467 acoradiene,  $\alpha$ -  
1468 bornyl butanoate  
1468 caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, (1*R*-,4*S*-,5*R*-,8*S*-,9*S*)-  
1469 chrysanthemyl alcohol butanoate, *cis*-  
1469 caryophyllene, 9-*epi*-  
1469 caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-, (1*R*-,4*R*-,5*S*-,8*R*-,9*S*)-  
1469 carvacrol propionate  
1470 decanolide, 4-  
1470 linalyl 3-methylbutanoate  
1471 sesquicineol, 7-*epi*-dehydro-  
1471 sesquicineol. dehydro-  
1471 carota-5,8-diene  
1471 aristolochene, 4,5-di-*epi*-  
1471 neoclovene,  $\beta$ -  
1473 gurjunene,  $\gamma$ -  
1473 terpineol isobutanoate,  $\alpha$ -  
1474 dodecanol, *n*-  
1476 geranyl propionate  
1476 acoradiene,  $\beta$ -  
1476 cadina-1(6),4-diene, *trans*-  
1476 humulatriene, (2*E*-,7*Z*-,9*E*)-  
1477 selina-4,11-diene  
1477 amorpha-4,11-diene  
1479 cabreuva oxide D  
1479 himachalene,  $\gamma$ -  
1479 chamigrene,  $\beta$ -  
1480 muurolene,  $\gamma$ -  
1481 methylvanillin  
1482 curcumene,  $\gamma$ -  
1482 caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-, (1*R*-,4*R*-,5*R*-,8*S*-,9*S*)-  
1482 caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-,  $\Delta^{4,12}$ -  
1482 amorphene,  $\alpha$ -  
1484 germacrene D  
1484 humulene,  $\gamma$ -  
1485 citronellyl isobutanoate  
1485 ar-curcumene  
1486 aristolochene  
1486 thymol isobutanoate  
1487 octyl pentanoate, *n*-  
1487 chrysanthemyl 2-methylbutanoate, *cis*-  
1488 selinene,  $\beta$ -  
1488 ionone,  $\beta$ -(*E*)-  
1489 vetispiroene,  $\alpha$ -  
1489 phenylethyl 2-methylbutanoate, 2-  
1489 himachala-3(12),4-diene  
1490 prenyl benzoate

- 1490 vetispirene,  $\beta$ -  
1490 agarofuran, dihydro- $\beta$ - (diastereomer)  
1490 alloaromadendr-9-ene  
1491 clonal  
1492 neryl isobutanoate  
1492 pentadec-1-ene  
1492 selinene,  $\delta$ -  
1493 calamenene, 10,11-epoxy-  
1493 phenylethyl 3-methylbutanoate, 2-  
1494 valencene  
1494 shyobunone, *epi*-  
1494 bicylosesquiphllandrene  
1495 shyobunone epimer  
1495 cubebol, 4-*epi*-  
1495 davana ether  
1496 selinene,  $\alpha$ -  
1496 cadina-1,4-diene, *cis*-  
1496 zingiberene,  $\alpha$ -  
1496 amorphene,  $\gamma$ -  
1496 farnesene, (*Z*-,*E*-)- $\alpha$ -  
1496 ledene  
1497 fenchyl pentanoate,  $\alpha$ -  
1497 agarofuran, dihydro- $\beta$ -  
1498 capillene  
1498 methyl isoeugenol, (*E*-)-  
1498 alaskene,  $\alpha$ - (=acoradiene,  $\gamma$ -)  
1498 caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-, (1*R*-,4*S*-,5*S*-,8*R*-,9*S*-)-  
1500 curzerene  
1500 aciphyllene  
1500 rosaphen  
1500 bicyclgermacrene  
1500 zonarene, *epi*-  
1500 pentadecane, *n*-  
1501 pseudowiddrene  
1501 himachalene,  $\beta$ -  
1502 muurolene,  $\alpha$ -  
1502 chrysanthemyl alcohol 2-methylbutanoate, *trans*-  
1502 vernaldehyde  
1503 guaia-4,6-diene, *trans*-  
1504 sabiny 2-methylbutanoate, *trans*-  
1505 shyobunone (epimer)  
1505 cyclododecyl methyl ether  
1506 chamigrene,  $\alpha$ -  
1506 bisabolene, (*Z*-)-,  $\alpha$ -  
1507 cuparene  
1507 germacrene A  
1508 bulnesene,  $\alpha$ -  
1508 chrysanthemyl alcohol 3-methylbutanoate, *trans*-  
1509 amorphene,  $\delta$ -  
1509 guaia-4,6-diene, *cis*-

- 1510 isohumbertiol (isomer)
- 1510 bornyl 2-methylbutanoate
- 1510 farnesene, (*E*-,*E*-)- $\alpha$ -
- 1510 menthyl 2-methylbutanoate
- 1511 undecyl acetate, *n*-
- 1511 bisabolene,  $\beta$ -
- 1511 tridecanal
- 1512 linalyl pentanoate, dehydro-
- 1512 chrysanthemyl alcohol 2-methylbutanoate, *cis*-
- 1513 curcumene,  $\beta$ -
- 1513 lavandulyl 3-methylbutanoate
- 1514 carvacrol isobutanoate
- 1514 ionol
- 1514 linalyl pentanoate
- 1515 nootkatene
- 1515 shyobunone
- 1515 davana ether (isomer 1)
- 1515 sesquicineol
- 1515 himachalene,  $\alpha$ -dehydro-ar-
- 1515 geranyl isobutanoate
- 1516 cubebol
- 1516 cumin alcohol propionate
- 1517 cadinene,  $\gamma$ -
- 1517 chrysanthemyl alcohol 3-methylbutanoate, *cis*-
- 1517 sabiny 3-methylbutanoate, *trans*-
- 1518 caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-,  $\Delta^{2,3}$ -
- 1518 bisabolene, (*Z*-)- $\gamma$ -
- 1518 menthyl 3-methylbutanoate
- 1519 bornyl 3-methylbutanoate
- 1519 spirovetiva-1(10),7(11)-diene
- 1520 selinene, 7-*epi*- $\alpha$ -
- 1520 octyl senecioate, *n*-
- 1521 matricaria ester isomer
- 1522 caryophyllan-5-one, 4,8-cyclo-, (1*R*-,4*S*-,8*R*-,9*S*-)
- 1522 eremophila-1(10),7(11)-diene
- 1523 shyobunol
- 1523 myristicin
- 1523 bornyl 3-methylbutanoate, *iso*-
- 1523 birkenol
- 1524 sesquiphellandrene,  $\beta$ -
- 1524 presilphiperfolan-9 $\alpha$ -ol
- 1524 calamenene, *trans*-
- 1526 artedouglasia oxide C
- 1526 korajol, *iso*-
- 1526 terpineol butanoate,  $\alpha$ -
- 1527 cadinene,  $\delta$ -
- 1528 zonarene
- 1528 matricaria ester (2*Z*-,8*Z*-)-
- 1528 lilial
- 1529 himachalene,  $\gamma$ -dehydro-ar-

- 1529 laciniata furanone G  
1530 kessane  
1530 citronellyl butanoate  
1530 eugenol acetate  
1530 dauca-4(11),8-diene, *trans*-  
1531 shyobunone, *iso*-  
1531 vetivenene,  $\gamma$ -  
1532 perilla alcohol, propionate  
1532 laciniata furanone F  
1533 shyobunone, *iso*-, *epi*-  
1533 thymol butanoate  
1534 davana ether (isomer 2)  
1534 bisabolene, (*E*)- $\gamma$ -  
1535 calamenene, *cis*-  
1535 isopentenyl salicylate  
1535 nonyl 2-methylbutanoate, *n*-  
1535 nerolidol, (*Z*)-  
1535 panasinsen-5-one,  $\beta$   
1536 cadina-1,4-diene, *trans*-  
1536 isohumbertiol B  
1537 selina-4(15),7(11)-diene  
1538 artedouglasia oxide A  
1539 himachalene, ar-  
1539 elemol, *epi*-  
1540 neryl butanoate  
1540 allyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate  
1540 nonyl 3-methylbutanoate, *n*-  
1540 caryophyllen-8-one, 13-nor-(*E*)-  
1541 cadinene,  $\alpha$ -  
1542 laciniata furanone *E*-  
1543 selina-3,7(11)-diene  
1543 phenylethyl pentanoate, 2-  
1544 cinnamyl propionate, (*E*)-  
1544 agarofuran,  $\alpha$ -  
1544 photosantalol  
1545 decyl isobutanoate, *n*-  
1545 bisabolene, (*E*)- $\alpha$ -  
1546 benzene, 1-methoxy-4-(penta-2,4-diynyl)-  
1546 calacorene,  $\alpha$ -  
1546 pacifigorgiol  
1548 caryophyllan-5-al, 8,12-cyclo-, 6(5 $\rightarrow$ 4)*abeo*- (isomer 1)  
1550 caryophyllan-5-one, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-  
1550 laciniata furanone H  
1551 germacrene B, (1*E*-,4*Z*)-  
1552 caryophyllen-8-one, 13-nor-(*Z*)-  
1553 propyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, *n*-  
1553 elemol  
1554 vetivenene,  $\beta$ -  
1554 dihydrocaryophyllene-5-one, (4*S*)-  
1555 caryophyllan-5-al, 8,12-cyclo-, 6(5 $\rightarrow$ 4)*abeo*- (isomer 2)



- 1555 salviadienol  
1556 isocaryophyllene epoxide A  
1556 norpatchoulenol  
1557 cadin-4-ene, 1,8-epoxy-  
1557 caryophyllan-5-one, 4,8-cyclo-, (1*R*-,4*R*-,8*S*-,9*S*-)  
1558 muurol-5-*en*-4β-ol, *cis*-  
1558 bacdanol  
1559 elemicin  
1559 germacrene B  
1560 carvacrol butanoate  
1560 isocaryophyllene epoxide B  
1560 myrtenyl 3-methylbutanoate  
1561 artedouglasia oxide D  
1562 caryophyllan-5-ol, 4,8-cyclo-, (1*R*-,4*S*-,5*R*-,8*R*-,9*S*-)-  
1562 caryophyll-7-*en*-5-al, 6(5→4)*abeo*-  
1562 geranyl butanoate  
1562 dihydrocaryophyllene-5-one, (4*R*-)-  
1564 menthyl pentanoate  
1565 helional  
1565 nerolidol, (*E*-)-  
1565 calacorene, β-  
1566 davanone, *trans*-  
1567 longicaniphenylone  
1567 terpineol 2-methylbutanoate, α-  
1568 dihydrocaryophyllen-8α-ol  
1568 bornyl pentanoate  
1568 mint oxide  
1569 cinnamic aldehyde, *para*-methoxy-, (*E*-)-  
1569 palustrol (sesquiterpenoid)  
1571 perilla alcohol isobutanoate  
1572 hex-3-enyl benzoate, (*Z*-)-  
1572 isocaryolane, 1,8-di-*epi*-8,9-epoxy-  
1573 muurol-5-*en*-4-α-ol, *cis*-  
1573 citronellyl 2-methylbutanoate  
1575 terpineol 3-methylbutanoate, α  
1575 dendrolasin, (*E*-)-  
1575 undecanolide, 4-  
1576 asarone, γ-  
1576 caryophylla-4(12),8(13)-dien-5-one  
1576 caryolan-1-ol  
1577 citronellyl 3-methylbutanoate  
1577 humulane-1,6-dien-3-ol, (*E*-,*E*-)-  
1577 germacra-1(10),5-diene, 4-hydroxy-  
1578 thymol 2-methylbutanoate  
1579 caryophyllan-5-ol, 4,8-cyclo-, (1*R*-,4*R*-,5*R*-,8*S*-,9*S*-)-  
1579 neryl 2-methylbutanoate  
1580 spathulenol  
1580 thymol 3-methylbutanoate  
1581 dihydrocaryophyllen-8β-ol  
1581 veratryl acetone

- 1582 junenol, 10-*epi*-  
1583 cloven-9-one  
1583 artedouglasia oxide B  
1583 isocaryolan-8-ol  
1583 caryophyllan-5-ol, 4,8-cyclo-, (1*R*-,4*S*-,5*S*-,8*R*-,9*S*-)-  
1584 cinnamyl isobutanoate, (*E*)-  
1584 octanol hexanoate, *n*-  
1584 presilphiperfolan-8-ol  
1585 longicamphenilol  
1585 caryophyllan-5-ol, 4,8-cyclo- (1*R*-,4*R*-,5*S*-,8*S*-,9*S*-)-  
1585 neryl 3-methylbutanoate  
1586 caryophyllene oxide  
1587 globulol  
1587 butyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, 2-  
1587 hushinone  
1587 caryophyll-8(13)-*en*-5-al, 6(5→4)*abeo*-  
1587 nonyl pentanoate, *n*-  
1587 cloven-9β-ol  
1587 phenyl ethyl tiglate, 2-  
1587 thujopsan-2α-ol  
1588 gleenol  
1589 cloven-9α-ol  
1590 davanone, *cis*-  
1591 caryophyllene epoxide, dihydro-  
1593 viridiflorol  
1593 hexadec-1-ene  
1595 turmerone, *ar*-dihydro-  
1596 plasticizer: diethyl phtalate  
1596 cubebane-11-ol  
1597 dulcinyll  
1598 carotol  
1598 salvial-4(14)-*en*-1-one  
1599 guaiol, α-  
1600 longiborneol  
1600 hexadecane, *n*-  
1600 benzene, 1-allyl-2,3,4,5-tetramethoxy-  
1601 vulgarone A  
1601 caryophylla-3,8(13)-*dien*-5-one, (3*Z*)-  
1601 widdrol  
1602 elemenol  
1603 panasinsendione, *nor*-  
1604 elemenone, β-  
1604 benzaldehyde, 3,4,5-trimethoxy-  
1604 humulene-2,3-epoxide  
1604 geranyl 2-methylbutanoate  
1604 isoelemicin, (*Z*)-  
1604 cedrol  
1605 copaborneol  
1605 dihydrocaryophyllen-4α-ol  
1605 dihydrocaryophyllen-4β-ol

- 1606 humulol  
1606 ledol  
1606 caryophyllan-5-one, 3,8-cyclo-, (1*R*-,3*S*-,4*S*-,8*S*-,9*R*)-  
1607 butyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, *iso*-  
1607 preisocalamendiol  
1608 carvacrol 2-methylbutanoate  
1609 longicamphenilol, *iso*-  
1609 carvacrol 3-methylbutanoate  
1610 geranyl 3-methylbutanoate  
1610 caryophyllan-5-one, 3,8-cyclo- (1*R*-,3*S*-,4*R*-,8*S*-,9*R*)-  
1610 oplopenone,  $\beta$ -  
1611 2-naphtyl methyl ketone  
1611 caryophyllene, 6-hydroxy-, (1*R*-,6*R*-,9*S*)-  
1612 humulene-6,7-epoxide  
1613 tetradecanal  
1614 panasinsen-5 $\alpha$ -ol,  $\beta$ -  
1614 himachalene,  $\beta$ -, epoxide-  
1615 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\beta$ -hydroxy-  
1615 korajol  
1615 elemenol (isomer)  
1617 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -hydroxy-  
1618 cubenol, 1,10-di-*epi*-  
1620 perilla alcohol butanoate  
1620 selin-6-*en*-4-ol  
1620 junenol  
1621 caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-4 $\beta$ -hydroxy-  
1621 terpineol pentanoate,  $\alpha$ -  
1623 eugenol propionate  
1624 silhiperfol-6-*en*-5-one  
1624 corocalene,  $\alpha$ -  
1625 asarone, (*Z*)-  
1625 eudesmol, 10-*epi*- $\gamma$ -  
1625 caryophyllene, 3-hydroxy- (isomer 1)  
1625 citronellyl pentanoate  
1627 cyclocolorenol  
1627 microbiotol  
1628 caryophyll-4-*en*-13-al, (8*R*-)  
1628 dill apiol  
1629 thymol pentanoate  
1629 caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-, 4 $\alpha$ -hydroxy-  
1631 dehydroisocalamendiol  
1631 eremoligenol  
1632 guaia-6.10(14)-dien-4- $\beta$ -ol  
1632 cubenol, 1-*epi*-  
1633 caryophyllane, 4 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-5 $\alpha$ -hydroxy-  
1633 eudesmol,  $\gamma$ -  
1633 sesquilavandulol, (*E*)-  
1634 humulene-9,10-epoxide  
1634 decyl 2-methylbutanoate, *n*-  
1635 clovan-2 $\beta$ -ol

- 1635 birkenyl acetate  
1635 cinnamyl butanoate, (*E*)-  
1636 neryl pentanoate  
1636 amorph-4-*en*-7-ol  
1639 decyl 3-methylbutanoate, *n*-  
1639 dihydrohumulenol-A  
1639 gossonorol  
1640 isospathulenol  
1640 capillin  
1641 caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\beta$ -ol  
1641 caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\alpha$ -ol  
1641 isocaryolan-9-one  
1643 cadinol, T-  
1644 caryophyll-4-*en*-13-al. (8*S*-)  
1644 muurolol, T-  
1644 daucol  
1644 cubenol  
1645 alismol  
1645 porosadienol  
1645 undecyl isobutanoate, *n*-  
1645 buddledin C  
1645 caryophyllene, 3-hydroxy- (isomer 2)  
1648 butyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, *n*-  
1649 acoranone (isomer 1)  
1649 cadinol,  $\delta$ -  
1651 desmethoxy encecalin  
1651 eudesmol,  $\beta$ -  
1651 nerolidol formate, (*Z*)-  
1652 tetradecanolide, 13-  
1652 himachalol  
1652 cadina-4(14),10(15)-dien-5 $\alpha$ -ol  
1653 isocaryophyllen-12-al  
1654 vulgarone B  
1654 butylphthalide  
1655 isoelemicin, (*E*)-  
1655 eudesmol,  $\alpha$ -  
1655 dihydrohumulenol-B  
1656 bisabolol oxide B,  $\alpha$ -  
1657 valerianol  
1657 geranyl pentanoate  
1657 lavandulyl hexanoate  
1658 hedion, *trans*-  
1658 cadinol,  $\alpha$ -  
1658 cadina-3,10(15)-dien-5-one  
1660 intermedeol  
1660 carvacrol pentanoate  
1661 benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-  
1661 patchouli alcohol  
1662 calamenene, 10-hydroxy-, *cis*-  
1662 caryophylla-3,8(13)-diene-5 $\alpha$ -ol, (3*Z*)-

- 1662 perilla alcohol 2-methylbutanoate
- 1665 germacr-4(14)-*en*-8-one, 3,10-epoxy-
- 1665 lyral
- 1665 eugenol isobutanoate
- 1666 turmerone, ar-
- 1666 viktol, minor isomer-I
- 1667 acorenol
- 1667 citronellyl tiglate
- 1669 bornyl hexanoate
- 1669 perilla alcohol 3-methylbutanoate
- 1669 viktol, minor isomer-II
- 1669 bulnesol
- 1670 caryophyllene, 12-hydroxy-
- 1670 calamenene, 10-hydroxy-, *trans*-
- 1670 turmerone,  $\alpha$ -
- 1671 cadinene, diepoxy- $\delta$ -
- 1672 bisabolol, *epi*- $\beta$ -
- 1673 farnesol, (2*Z*-,6*Z*-)-
- 1673 zizanol
- 1674 bisabolol,  $\beta$ -
- 1674 acoranone (isomer 2)
- 1675 cyclosantanal, *epi*-
- 1675 isocalyolan-15-ol, *epi*-,  $\Delta^{8,9}$ -
- 1675 valeranone
- 1676 santalol, (*Z*-)- $\alpha$ -
- 1676 isocaryophyllene oxide A, 13-nor-8-oxo- (1*R*-,4*R*-,5*S*-,9*S*-)
- 1676 butylidene phthalide, (*Z*-)-
- 1676 caryophylla-3,8(13)-dien-5 $\beta$ -ol, (3*Z*-)-
- 1677 nerolidol acetate, (*Z*-)-
- 1677 isocaryophyllene, 12-hydroxy-
- 1677 cinnamyl 2-methylbutanoate, (*E*-)-
- 1677 cadalene
- 1677 viktol, main isomer
- 1678 acorenone, 4-*epi*-
- 1679 khuziol
- 1679 hexyl salicylate, *n*-
- 1679 foeniculin, (*E*-)-
- 1680 caryophyll-4(12)-*en*-5,8-dione, 13-nor-
- 1682 cadina-4(14),10(15)-dien-5 $\beta$ -ol
- 1683 hedion, *cis*-
- 1683 acorenol (isomer)
- 1683 isocaryophyllene oxide B, 13-nor-8-oxo- (1*R*-,4*S*-,5*R*-,9*S*-)
- 1684 cinnamyl 3-methylbutanoate, (*E*-)-
- 1684 apiol
- 1684 cadina-3,10(15)-dien-5 $\beta$ -ol
- 1684 asarone, (*E*-)-
- 1685 bisabolone oxide A,  $\alpha$ -
- 1686 kobuzone
- 1686 decyl pentanoate, *n*-
- 1686 bisabolol,  $\alpha$ -, *epi*-

- 1688 germacra-4(15),5,10(14)-trien-1-ol  
1688 bisabolol,  $\alpha$ -  
1688 eudesma-4(15),7-dien-1 $\beta$ -ol  
1688 farnesal, (2*Z*-,6*Z*)-  
1689 nerolidol formate, (*E*)-  
1689 muurol-5-en-4-one, *cis*-14-nor-  
1692 cadina-1(10),4-dien-8 $\alpha$ -ol  
1693 bergamotol, (*Z*)- $\alpha$ -*trans*-  
1693 germacra-1(10),4-diene, 6-hydroxy-  
1694 atlantone, (*Z*)- $\gamma$ -  
1694 acorenone  
1695 germacrone  
1698 eudesm-7(11)-en-4 $\alpha$ -ol  
1699 cuparenone,  $\alpha$ -  
1699 deodarone  
1700 farnesol, (2*E*-,6*Z*)-  
1700 heptadecane, *n*-  
1700 farnesol, (2*Z*-,6*E*)-  
1701 muurola-4,9-diene, 3 $\beta$ -hydroxy-  
1702 calamene-10-one, nor-  
1703 geranyl tiglate  
1704 caryolan-1-ol acetate  
1705 santalol, (*Z*)-*epi*- $\beta$ -  
1707 atlantone, (*E*)- $\gamma$ -  
1707 dihydrocaryophyllen-4 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol acetonide  
1710 cedroxyde-II  
1710 ferulyl angelate  
1711 cuparenone,  $\beta$ -  
1712 pentadecanal  
1713 bergamotol, (*E*)- $\alpha$ -*trans*-  
1713 cloven-9 $\alpha$ -ol acetate  
1716 nerolidol acetate, (*E*)-  
1716 eugenol butanoate  
1717 longifolol  
1718 farnesal, (2*Z*-,6*E*)-  
1718 atlantone, (*Z*)- $\alpha$ -  
1719 perilla alcohol pentanoate  
1720 santalol, (*Z*)- $\beta$ -  
1720 panasinsan-8-one, 5 $\alpha$ -hydroxy-13-nor-  
1720 caryophylla-3,8(13)-dien-5 $\alpha$ -ol acetate, (3*Z*)-  
1720 curcuphenol  
1721 davanone-2-ol,  $\beta$ -  
1721 ledol formate  
1721 farnesal, (2*E*-,6*Z*)-  
1721 neryl hexanoate  
1721 butylidene phtalide, (*E*)-  
1723 vetselinenol  
1723 valeranal  
1724 farnesol, (2*E*-,6*E*)-  
1725 lavandulyl heptanoate

- 1725 caryophylla-3,8(13)-dien-5 $\beta$ -ol acetate, (3*Z*)-
- 1727 guaiol acetate,  $\alpha$ -
- 1727 sencyunolide
- 1727 cedrol formate
- 1728 herniarin
- 1728 muurola-4,9-dien-3-one
- 1729 isolongifolol
- 1729 nuciferol, *E*-
- 1730 humulene-2,3;6,7-diepoxy, (2*S*-,3*S*-,6*R*-,7*R*-,9*E*)-
- 1730 chamazulene
- 1731 caryophyllene, 3-acetoxy-
- 1732 valerenol, (*E*)-
- 1733 cadina-4,10(15)-dien-9 $\beta$ -ol
- 1734 undecyl 2-methylbutanoate, *n*-
- 1735 acorafuran
- 1735 eudesma-4(15),7(11)-dien-8-one
- 1735 cinnamyl pentanoate, (*E*)-
- 1736 ledol acetate
- 1739 mintsulfide
- 1739 undecyl 3-methylbutanoate, *n*-
- 1740 ligustilide, (*Z*)-
- 1741 sesquilavandulol acetate, (*E*)-
- 1741 oplopanone
- 1741 caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\beta$ -ol acetate
- 1742 khusimol
- 1743 santalol, (*E*)- $\beta$ -
- 1743 isocalamendiol
- 1744 humulene-2,3;6,7-diepoxy, (2*S*-,3*S*-,6*S*-,7*S*-,9*E*)-
- 1744 caryopyllan-5-one, 3,4-epoxy- $\Delta^{8,13}$ -
- 1745 clovan-2 $\beta$ -ol acetate
- 1745 eudesma-3,7(11)-diene-8-one
- 1746 pentyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate, *n*-
- 1746 farnesal, (2*E*-,6*E*)-
- 1746 acorenol acetate
- 1746 caryophylla-4(12),8(13)-diene-5 $\alpha$ -ol acetate
- 1748 costol,  $\gamma$ -
- 1748 bisabolone, (6*S*-,7*R*)-
- 1748 caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-4 $\alpha$ -methoxy- (1*R*-,4*S*-,5*R*-,8*R*-,9*S*-)
- 1753 neopetasone
- 1753 cinnamaldehyde, 2-hexyl-, (*E*)-
- 1755 nerolidol propionate, (*Z*)-
- 1755 xanthorrhizol
- 1756 caryophyllane, 4 $\beta$ ,5 $\beta$ ;8 $\beta$ ,13-diepoxy-
- 1756 caryophyllane, 5 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-4 $\alpha$ -acetoxy- (1*R*-,4*S*-,5*R*-,8*R*-,9*S*-)
- 1756 cadinol formate,  $\delta$ -
- 1757 geranyl hexanoate
- 1758 ambroxide
- 1759 caryophyllene, 6-acetoxy- (1*R*-,6*R*-,9*S*)-
- 1760 cyclocolorenone
- 1761 acorenol acetate (isomer)

- 1763 caryophyllene, 3-acetoxy- (isomer)  
1764 isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol, 1,8-di-*epi*-  
1764 eugenol 2-methylbutanoate  
1765 caryophyllane, 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-4 $\beta$ -acetoxy- (1*R*-,4*R*-,5*S*-,8*S*-,9*S*-)  
1765 lanceol, (*Z*-)-  
1765 cadina-4 $\beta$ ,10 $\alpha$ -diol  
1766 benzyl benzoate  
1767 cedrol acetate  
1769 caryophyllane, 4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ;8 $\alpha$ ,13-diepoxy-  
1770 eugenol 3-methylbutanoate  
1771 isocaryolane, 1,8-di-*epi*-9 $\beta$ -acetoxy-  
1773 cinnamaldehyde, 2-hexyl-, (*Z*-)-  
1773 aciphyllyl alcohol  
1775 caryophyllane, 4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ;8 $\beta$ ,13-diepoxy-  
1777 atlantone, (*E*-)- $\alpha$ -  
1779 octyl octanoate  
1780 isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol  
1783 muurolan-4-one, 9 $\alpha$ -hydroxy-  
1784 ajanol  
1785 bisabolol formate, *epi*- $\alpha$ -  
1786 undecyl pentanoate, *n*-  
1788 nerolidol isobutanoate, (*Z*-)-  
1788 bisabolol formate,  $\alpha$ -  
1788 valencenol, *iso*-(*E*-)  
1789 dihydrocaryophyllen-4 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol  
1790 cadinol acetate,  $\delta$ -  
1790 eudesma-3,11-dien-2-one  
1791 muurolene, diepoxy- $\gamma$ -  
1792 farnesyl acetate, (2*Z*-,6*Z*-)-  
1793 octadec-1-ene  
1794 caryophyllene, 12-acetoxy-  
1794 isocaryophyllene, 12-acetoxy-  
1796 nerolidol propionate, (*E*-)-  
1796 ethyl myristate  
1798 bisabolol acetate, *epi*- $\alpha$ -  
1800 octadecane, *n*-  
1800 ligustilide, (*E*-)-  
1802 muurola-4,9-diene, 3 $\beta$ -acetoxy-  
1803 bisabolol acetate,  $\alpha$ -  
1809 zizanoic acid  
1811 acorone, *epi*-  
1812 valerenol acetate, (*Z*-)-  
1813 caryolan-1,9 $\beta$ -diol  
1817 eugenol pentanoate  
1817 acorone  
1817 hexadecanal  
1817 farnesyl acetate, (2*E*-,6*Z*-)-  
1819 vetivone,  $\beta$ -  
1820 artemidin, (*E*-)-  
1820 citronellyl heptanoate



- 1820 farnesyl acetate, (2*Z*-,6*E*)-  
1823 ledol propionate  
1827 clovan-2,9-dione  
1828 propyl tetradecanoate, *iso*-  
1831 muskalactone  
1831 nerolidol isobutanoate, (*E*)-  
1834 valerenol acetate, (*E*)-  
1835 nerolidol butanoate, (*Z*)-  
1838 selin-7(11)-*en*-4 $\alpha$ -ol acetate  
1842 vetivone,  $\alpha$ -  
1845 farnesyl acetate, (2*E*-,6*E*)-  
1846 hexahydrofarnesyl acetone  
1849 arteannuic acid  
1849 caryophyllane, 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ ,13-dihydroxy-  
1850 oplopanol formate  
1851 hexadecanolide, 16-  
1854 geranyl heptanoate  
1854 galaxolide  
1856 phenylethyl benzoate, 2-  
1856 galaxolide (isomer)  
1857 cedrol propionate  
1859 caryophyllane, 5 $\beta$ ,13-epoxy-4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -dihydroxy-  
1862 ledol isobutanoate  
1868 versalide  
1869 plasticizer: di-isobutyl phthalate  
1870 benzyl salicylate  
1872 valerenic acid  
1875 artemisia alcohol 3-phenylpropionate  
1876 clovan-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol  
1877 cadinol propionate,  $\delta$ -  
1877 nerolidol 2-methylbutanoate, (*Z*)-  
1877 hexadecanol, *n*-  
1879 aciphyllic acid  
1879 bisabolol propionate, *epi*- $\alpha$ -  
1880 artemidin, (*Z*)-  
1880 nerolidol 3-methylbutanoate, (*Z*)-  
1880 nerolidol butanoate, (*E*)-  
1883 sclareoloxide  
1883 tonghaosu, *cis*-  
1884 bisabolol propionate,  $\alpha$ -  
1885 isocoumarin, 3-but-2-ynyl-  
1887 oplopanol acetate  
1896 tonghaosu, *trans*-  
1897 cedrol isobutanoate  
1900 nonadecane, *n*-  
1901 isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol monoacetate, 1,8-di-*epi*-  
1904 isocaryolan-8,9 $\alpha$ -diol monoacetate  
1905 alantolactone  
1908 caryolan-1,9 $\beta$ -diol monoacetate  
1911 cadinol isobutanoate,  $\delta$ -

- 1912 bisabolol isobutanoate, *epi*- $\alpha$ -  
1917 bisabolol isobutanoate,  $\alpha$ -  
1918 citronellyl octanoate  
1921 nerolidol 2-methylbutanoate, (*E*)-  
1924 nerolidol pentanoate, (*Z*)-  
1926 nerolidol 3-methylbutanoate, (*E*)-  
1928 methyl palmitate  
1937 cembrene  
1945 pimara-8(14),15-diene  
1946 alantolactone, *iso*-  
1950 cembrene, *iso*-  
1952 geranyl octanoate  
1953 cedrol butanoate  
1953 labd-8(17)-*en*-13-one, 14,15-bis-nor-  
1953 camphorene, *meta*-  
1958 undeca-2,6-diene, 2,6-dimethyl-10-(*p*-tolyl)-, (6*E*)-  
1962 cembrene A, (3*Z*)-  
1963 sandaracopimara-8(14),15-diene  
1965 plasticizer: di-*n*-butyl phthalate  
1965 cembrene, *neo*-  
1965 palmitic acid  
1970 nerolidol pentanoate, (*E*)-  
1970 cadinol butanoate,  $\delta$ -  
1975 clovane, 2 $\beta$ -acetoxy,9 $\alpha$ -hydroxy-  
1978 oplopanol propionate  
1978 citropten  
1983 dehydroabietan, nor- (isomer 1)  
1986 labda-8(17),11-dien-13-one, 15,16-bisnor-, (*E*)-  
1988 camphorene, *para*-  
1992 manoyl oxide  
1992 isopimara-7,15-diene  
1994 eicos-1-ene  
1996 ethyl palmitate  
2000 ethane, 1-phenyl-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-  
2000 eicosane, *n*-  
2003 ledol pentanoate  
2004 dehydroabietan, nor- (4-methylene-)  
2009 cembrene C  
2012 oplopanol isobutanoate  
2014 manoyl oxide, 13-*epi*-  
2014 palustradiene  
2014 ethylene brassylate  
2020 octadecanal  
2020 dehydroabietan, nor- (isomer 2)  
2020 levopimaradiene  
2023 benzyl 2-((1*R*-,3*S*)-2,2-dimethyl-3-(2-oxopropyl)cyclopropyl)acetate  
2023 bergapten, *iso*-  
2030 geranyllinalool  
2032 methoxsalen  
2037 falcarinol, (*Z*)-

- 2038 valerenol 3-methylbutanoate, (*Z*)-  
2053 bergapten  
2055 cedrol pentanoate  
2057 manool  
2058 isocembrol  
2059 clovan-2 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diol diacetate  
2059 valerenol 3-methylbutanoate, (*E*)-  
2060 dehydroabietane  
2060 oleyl alcohol  
2066 elaidyl alcohol  
2068 cadinol pentanoate,  $\delta$ -  
2068 sclareolid  
2072 oplopanol butanoate  
2083 octadecanol, *n*-  
2083 abietadiene  
2093 benzyl cinnamate  
2094 heneicos-1-ene  
2096 methyl linoleate  
2100 cembra-3,7,11-trien-2-one, (1*S*-,3*Z*-,7*E*-,11*E*)-  
2100 heneicosane, *n*-  
2113 phytol  
2117 abienol, *cis*-  
2125 coronarin, (*E*)-  
2139 linoleic acid  
2140 osthol  
2148 neoabietadiene  
2167 pimarinal  
2172 oplopanol pentanoate  
2174 plasticizer: di-*n*-butyl sebacinate  
2184 sandaracopimarinal  
2194 docos-1-ene  
2200 docosane, *n*-  
2203 phyllocladanol  
2221 sclareol  
2238 palustral  
2264 larixol  
2272 dehydroabietal  
2291 plasticizer: di-(2-ethylhexyl) adipate  
2291 abietal, 4-*epi*-  
2295 tricos-1-ene  
2300 tricosane, *n*-  
2306 abieta-7,13-dien-3-one  
2307 totarol, *trans*-  
2308 abietal  
2318 palustrol (diterpenoid)  
2325 lambertianic acid methyl ester  
2326 levopimarinol  
2330 isopimarinol  
2340 abietol, 4-*epi*-  
2343 dehydroabietic acid methyl ester

- 2363 dehydroabietol  
2372 neoabietal  
2372 larixol monoacetate  
2395 tetracos-1-ene  
2395 abietol  
2400 tetracosane, *n*-  
2401 plasticizer: di-(2-ethylhexyl) phthalate  
2451 agathlal, *iso*-  
2457 neoabietol  
2496 pentacos-1-ene  
2500 pentacosane, *n*-  
2523 agathadiol  
2596 hexacos-1-ene  
2600 hexacosane, *n*-  
2700 heptacosane, *n*-  
2800 octacosane, *n*-  
2841 plasticizer: di-(2-ethylhexyl) sebacinate  
2900 nonacosane, *n*-

# Литература

- [1] Горяев М., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата: Издательство АН КазССР, 1962. — 751 с.
- [2] Adams R. P Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectroscopy. — San Diego: Academic Press, 1989. — 302 pp.
- [3] Adams R. P Identification of Essential Oil Components By Gas Chromatography/Mass Spectroscopy. — Allured Publishing Corporation, Illinois, USA, 1995. — 475 pp.
- [4] Adams R. P Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy. — Allured Publishing Corporation, Illinois, USA, 2001. — 456 pp.
- [5] Adams R. P Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy, 4th Edition. Allured Publishing Corporation, Illinois, USA, 2007 — 804 pp.
- [6] Kubiczka K.-H. Essential Oils Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy. Second Edition. — John Wiley & Sons, 2002. — 480 pp.
- [7] Joulain D., König W A. Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons. — EB-Verlag, 2001. — 658 pp.
- [8] Войткевич С. А. 865 Душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. — Москва: Пищевая промышленность, 1994. — 594 с.
- [9] Войткевич С. А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии. — Москва: Пищевая промышленность, 1999. — 284 с.
- [10] Нилов В. И., Скурихин И. М. Химия виноделия. Москва: Пищевая промышленность, 1967 — 442 с.
- [11] Volatile Compounds in Foods and Beverages. / Ed. by H. Maarse. — New York: Marcel Dekker Inc., 1991. — 764 pp.

- [12] *Saijo R., Tadakazu T.* Volatile and non-volatile forms of aroma compounds in tea leaves and their changes due to injury. // *Agricultural and biological chemistry*. — 1973. Vol. 37, No. 6. — Pp. 1367–1373.
- [13] *Yamanishi T.* The aroma of various teas. // *Flavor of Foods and Beverages*. / Ed. by G. Charalambous, G. E. Inglett. New York, Academic Press, 1978. — Pp. 305–328.
- [14] *Mahanta P. K., Hazarika M., Takeo T.* Flavour volatiles and lipids in various components of tea shoots *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze. // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1985. Vol. 36, No. 11. — Pp. 1130–1132.
- [15] *Folkes D. J., Gramshaw J. W.* Volatile constituents of white bread crust. // *International Journal of Food Science & Technology*. — 1977 — Vol. 12, No. 1. — Pp. 1–8.
- [16] *Ho C. W., Wan Aida W. M., Maskat M. Y., Osman H.* Optimization of headspace solid phase microextraction (HS-SPME) for gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) analysis of aroma compound in palm sugar (*Arenga pinnata*). // *Journal of Food Composition and Analysis*. — 2006. Vol. 19, No. 8. — Pp. 822–830.
- [17] *Ho C. W., Wan Aida W. M., Maskat M. Y., Osman H.* Changes in volatile compounds of palm sap (*Arenga pinnata*) during the heating process for production of palm sugar. // *Food Chemistry*. — 2007 Vol. 102, No. 4. — Pp. 1156–1162.
- [18] *van Loon W. A. M., Linssen J. P. H., Legger A., Posthumus M. A., Voragen A. G. J.* Identification and olfactometry of French fries flavour extracted at mouth conditions. // *Food Chemistry*. — 2005. — Vol. 90, No. 3. Pp. 417–425.
- [19] *Guadagni D. G., Buttery R. G., Turnbaugh J. G.* Odour thresholds and similarity ratings of some potato chip components. // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. — 1972. Vol. 23, No. 12. Pp. 1435–1444.
- [20] *Deck R. E., Pokorny J., Chang S. S.* Isolation and identification of volatile compounds from potato chips. // *Journal of Food Science*. — 1973. Vol. 38, No. 2. — P 345–349.
- [21] *Schnermann P., Schieberle P.* Evaluation of key odorants in milk chocolate and cacao mass by aroma extract dilution analyses. //

- Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 1997 Vol. 45. Pp. 867–872.
- [22] Vitzthum O. G., Werkhoff P Steam volatile aroma constituents of roasted coffee. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung.* 1976. Vol. 160. Pp. 277–291.
- [23] Flament I. Coffee Flavor Chemistry. John Wiley & Sons Inc. 2001. — 424 pp.
- [24] Buffo R. A. Cardelli-Freire C. Coffee flavour: an overview. // *Flavour and Fragrance Journal.* — 2004. Vol. 19. — Pp. 99–104.
- [25] Nebesny E., Budryn G., Kula J. Majda T The effect of roasting method on headspace composition of robusta coffee bean aroma. // *European Food Research and Technology A.* 2007 Vol. 225. — Pp. 9–19.
- [26] Akiyama M., Murakami K., Ikeda M. Iwatsuki K. Wada A., Tokuno K., Onishi M., Iwabuchi H. Analysis of the headspace volatiles of freshly brewed arabica coffee using solid-phase microextraction. // *Journal of Food Chemistry.* — 2007 — Vol. 72, No. 7 — Pp. 388–396.
- [27] Kubota K., Shijimaya H., Kobayashi A. Volatile components of roasted shrimp. // *Agricultural and biological chemistry.* 1986. — Vol. 50, No. 11. — Pp. 2867–2873.
- [28] Tachihara T Ishizaki S., Ishikawa M. Kitahara T Studies on the volatile compounds of roasted spotted shrimp. // *Chemistry & Biodiversity.* — 2004. — Vol. 1, No. 12. — Pp. 2024–2033.
- [29] Singh T. K., Drake M. A., Cadwallader K. R. Flavor of cheddar cheese: A chemical and sensory perspective. // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.* — 2003. — Vol. 2. — P 1–23.
- [30] Avsar Y K., Karagul-Yuceer Y Drake M. A. Singh T K., Yoon Y Cadwallader K. R. Characterization of nutty flavor in cheddar cheese. // *Journal of Dairy Science.* — 2004. Vol. 87 Pp. 1999–2010.
- [31] Mahajan S. S. Goddik L., Qian M. C. Aroma compounds in sweet whey powder. // *Journal of Dairy Science.* — 2004. Vol. 87, No. 12. — Pp. 4057–4063.
- [32] Flavor of Meat, Meat Products and Seafood. / Ed. by F Shahidi. — 2nd edition. — Blackie Academic & Professional, 1998. — 429 pp.

- [33] Leffingwell J. C. Alford E. D. Volatile constituents of Perique tobacco. // *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. — 2005. Vol. 4, No. 2 (March-April). Pp. 899–915. <http://ejeafche.uvigo.es/>.
- [34] Rapior S., Fruchier A. Bessière J. M. Volatile aroma constituents of Agarics and Boletes. // *Recent Research Developments in Phytochemistry*. Vol. 1. / Ed. by S. G. Pandalai. — Trivandrum, India: Research Signpost, 1997. Pp. 567–584.
- [35] Rapior S., Breheret S., Talou T. Pélissier Y. Bessière J.-M. The anise-like odor of *Clitocybe odora*, *Lentinellus cochleatus* and *Agaricus essettei*. // *Mycologia*. — 2002. Vol. 94, No. 3. — Pp. 373–376.
- [36] Beens J., Brinkman U. A. T. Evolution of flavors and scents. // *Annual Review of Plant Biology*. — 2005. Vol. 56. — Pp. 301–325.
- [37] Shaw G. J., Allen J. M., Yates M. K., Franich R. A. Volatile flavour constituents of feijoa (*Feijoa sellowiana*) — analysis of fruit flesh. // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. — 1990. Vol. 50, No. 3. Pp. 357–361.
- [38] Lambert Y. Demazeau G., Largeteau A., Bouvier J.-M. Changes in aromatic volatile composition of strawberry after high pressure treatment. // *Food Chemistry*. — 1999. Vol. 67, No. 1. Pp. 7–16.
- [39] Andrade E. H. A. Maia J. G. S. Zoghbi M. d. G. B. Aroma volatile constituents of Brazilian varieties of Mango Fruit. // *Journal of Food Composition and Analysis*. — 2000. Vol. 13. — Pp. 27–33.
- [40] Bult J. H. F. Schifferstein H. N. J., Roozen J. P. Boronat E. D. Voragen A. G. J., Kroeze J. H. A. Sensory evaluation of character impact components in an apple model mixture. // *Chemical Senses*. 2002. — Vol. 27. — Pp. 485–494.
- [41] del Castillo M. L. R., Dobson G. Varietal differences in terpene composition of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) berries by solid phase microextraction/gas chromatography. // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. — 2002. Vol. 82, No. 13. Pp. 1510–1515.
- [42] Boccorh R. K., Paterson A., Piggott J. R. Extraction of aroma components to quantify overall sensory character in a processed blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) concentrate. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 2002. — Vol. 17, No. 5. — Pp. 385–391.



- [43] *Bagger-Jørgensen R., Meyer A. B. S., Warming C. Jonsson G. E.* Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation. // *Journal of Food Engineering*. — 2004. Vol. 64. — Pp. 23–31.
- [44] *De Boisherebert V., Urruty L., Giraudel J.-L. Montury M.* Assessment of strawberry aroma through solid-phase microextraction-gas chromatography and artificial neuron network methods. variety classification versus growing years. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2004. Vol. 52. — Pp. 2472–2478.
- [45] *Elss S. Preston C. Hertzog C. Heckel F. Richling E., Schreier P* Aroma profiles of pineapple fruit (*Ananas comosus* [L.] Merr.) and pineapple products. // *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie (Food Science and Technology)*. — 2005. Vol. 38, No. 3. — Pp. 263–274.
- [46] *Aubert C., Baumann S., Arguel H.* Optimization of the analysis of flavor volatile compounds by liquid-liquid microextraction (LLME). application to the aroma analysis of melons, peaches, grapes, strawberries, and tomatoes. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2005. — Vol. 53. — Pp. 8881–8895.
- [47] *Guillot S., Peytavi L. Bureau S., Boulanger R., Lepoutre J.-P. Crouzet J. Schorr-Galindo S.* Aroma characterization of various apricot varieties using headspace-solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry. // *Food Chemistry*. — 2006. — Vol. 96, No. 1. — Pp. 147–155.
- [48] *Torres J. D. Talens P. Carot J. M. Chiralt A., Escriche I.* Volatile profile of mango (*Mangifera indica* L.), as affected by osmotic dehydration. // *Food Chemistry*. — 2007 — Vol. 101, No. 1. Pp. 219–228.
- [49] *Elss S. Kleinhenz S., Schreier P* Odor and taste thresholds of potential carry-over/off-flavor compounds in orange and apple juice. // *Food Science and Technology*. — 2007 Vol. 40, No. 10. — Pp. 1826–1831.
- [50] *Ohloff G.* // *Scent and Fragrances. The Fascination of Odors and their Chemical Perspectives*. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- [51] *Buckle J.* *Clinical Aromatherapy: Essential Oils in Practice* (2nd Edition). — Edinburgh: Churchill Livingstone, 2003. — 236 pp.

- [52] *Catty S.* Hydrosols, the Next Aromatherapy. — Healing Arts Press, 2001. — 290 pp.
- [53] *Edris A. E.* Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents: a review. // *Phytotherapy Research*. — 2007 — Vol. 21, No. 4. — Pp. 308–323.
- [54] *Pheromones and Animal Behaviour — Communication by Smell and Taste.* / Ed. by T. D. Wyatt. — Cambridge University Press, 2003. — 408 pp.
- [55] *Rajchard J.* Intraspecific and interspecific chemosignals in birds: a review. // *Veterinarni Medicina*. — 2007 — Vol. 52, No. 9. — P. 385–391.
- [56] *Advances in Insect Chemical Ecology.* / Ed. by R. T. Carde, J. Millar. — Cambridge University Press, 2004. — 346 pp.
- [57] *Lwande W. Ndakala A. J., Hassanali A., Moreka L., Nyandat E., Ndungu M., Amiani H. Gitu P. M. Malonza M. M., Punyua D. K.* *Gynandropsis gynandra* essential oil and its constituents as tick (*Rhipicephalus appesidiculatus*) repellents. // *Phytochemistry*. — 1999. — Vol. 50. — Pp. 401–405.
- [58] *Ткачёв А. В.* Пиретроидные инсектициды — аналоги природных защитных веществ растений. // *Соросовский образовательный журнал*. — 2004. — № 2. — С. 56–63.
- [59] *Semiochemicals: their role in pest control.* / Ed. by D. A. Nordlund, R. L. Jones, W. J. Lewis. — John Wiley & Sons, New York, NY, 1981. — 306 pp.
- [60] *The Chemistry of Pheromones and Other Semiochemicals I.* / Ed. by S. Schulz. — Springer, 2004. — 230 pp.
- [61] *The Chemistry of Pheromones and Other Semiochemicals II.* / Ed. by S. Schulz. — Springer, 2005. — 333 pp.
- [62] *Mordue Luntz A. J.* Arthropod semiochemicals: mosquitoes, midges and sealice. // *Biochemical Society Transactions*. — 2003. — Vol. 31, No. 1. — Pp. 128–133.
- [63] *Principles and Practices in Plant Ecology: Allelochemical Interactions.* / Ed. by K. M. M. Dakshini, C. L. Foy. — CRC Press, 1999. — 608 pp.

- [64] *Macias F. A., Galindo J. C. G., Molinillo J. M. G., Cutler H. G.* Allelopathy: Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals. CRC Press, 2003. — 392 pp.
- [65] *Haig T* Application of hyphenated chromatography mass spectrometry techniques to plant allelopathy research. // *Journal of Chemical Ecology*. — 2001. Vol. 27, No. 12. — Pp. 2363–2396.
- [66] *Harrewijn P van Oosten A. M., Piron P. G. M.* Natural terpenoids as messengers. A multidisciplinary study of their production, biological functions and practical applications. / Ed. by P Hedden. Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, The Netherlands, 2001. 440 pp.
- [67] *Gorb E., Haas K. Henrich A. Enders S. N. B. Gorb S.* Composite structure of the crystalline epicuticular wax layer of the slippery zone in the pitchers of the carnivorous plant *Nepenthes alata* and its effect on insect attachment. // *Journal of Experimental Biology*. — 2005. Vol. 208. — Pp. 4651–4662.
- [68] *Cape J. N. Percy K. E.* Use of needle epicuticular wax chemical composition in the early diagnosis of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) decline in Europe. // *Chemosphere*. 1998. Vol. 36, No. 4-5. — Pp. 895–900.
- [69] *Brooks C. J. W. Watson D. G.* Phytoalexins. // *Natural Products Reports*. — 1985. — Vol. 2. — Pp. 427–459.
- [70] *Brooks C. J. W. Watson D. G.* Terpenoid phytoalexins. // *Natural Products Reports*. 1991. Vol. 8. Pp. 367–389.
- [71] *Hammerschmidt R.* Phytoalexins: What have we learned after 60 years. // *Annual Review of Phytopathology*. — 1999. Vol. 37 Pp. 285–306.
- [72] *Croft K. P. C., Jüttner F. Slusarenko A. J.* Volatile products of the lipoxygenase pathway evolved from *Phaseolus vulgaris* (L.) leaves inoculated with *Pseudomonas syringae* pv *phaseolicola*. // *Plant Physiology*. 1993. Vol. 101. — Pp. 13–24.
- [73] *Perry N. B., Brennan N. J., Van Klink J. W., Harris W., Douglas M. H. McGimpsey J. A. Smallfield B. M., Anderson R. E.* Essential oils from New Zealand manuka and kanuka: chemotaxonomy of *Leptospermum* // *Phytochemistry*. — 1997. — Vol. 44, No. 8. Pp. 1485–1494.

- [74] Skoula M. Gotsiou P. Nazakis G., Johnson C. B. A chemotaxonomic investigation on the mono- and sesquiterpenoids in the genus *Origanum* (Labiatae) // *Phytochemistry*. 1999. — Vol. 52. Pp. 649–657.
- [75] Pérez I., Blázquez M. A. Boira H. Chemotaxonomic value of the essential oil compounds in species of *Teucrium punilum* aggregate. // *Phytochemistry*. — 2000. Vol. 55. — Pp. 397–401.
- [76] Patra N. K., Tanveer H., Khanuja S. P. S. Shasany A. K., Singh A. K., Singh V. R., Kumar S. A unique interspecific hybrid spearmint clone with growth properties of *Mentha arvensis* L. and oil qualities of *Mentha spicata* L. // *Theoretical and Applied Genetics*. — 2001. — Vol. 102. — Pp. 471–476.
- [77] Shaw P. E. Goodner K. L., Moshonas M. G., Hearn C. J. Comparison of grapefruit hybrid fruit with parent fruit based on composition of volatile components. // *Scientia Horticulturae*. — 2001. Vol. 91. Pp. 71–80.
- [78] Miller F. C., Macauley B. J. Odours arising from mushroom composting: a review. // *Australian Journal of Experimental Agriculture*. 1988. — Vol. 28, No. 4. — Pp. 553–560.
- [79] Boustie J. Rapior S. Fortin H. Tomasi S. Bessière J.-M. Chemotaxonomic interest of volatile components of *Lepista inversa* and *Lepista flaccida* distinction. // *Cryptogamie, Mycologie*. — 2005. Vol. 26, No. 1. — Pp. 27–35.
- [80] Fons F. Rapior S., Fruchier A., Saviuc P. Bessière J.-M. Volatile composition of *Clitocybe amoenolens*, *Tricholoma caligatum* and *Hebeloma radicosum*. // *Cryptogamie, Mycologie*. 2006. — Vol. 27, No. 1. Pp. 45–55.
- [81] Janson R. W. Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce. *Journal of Geophysical Research — Atmospheres*. — 1993. Vol. 98. — Pp. 2839–2850.
- [82] Yassaa N., Meklati B. Y. Cecinato A. Evaluation of monoterpene biogenic volatile organic compounds in ambient air around *Eucalyptus globulus*, *Pinus halepensis* and *Cedrus atlantica* trees growing in Algiers city area by chiral and achiral capillary gas chromatography. // *Atmospheric Environment*. — 2000. — Vol. 34. — Pp. 2809–2816.

- [83] Reactive hydrocarbons in the atmosphere. / Ed. by C. N. Hewitt. — Academic Press, San Diego, 1999.
- [84] *Fuentes J. D., Lerdau M., Atkinson R., Baldocchi D. Bottenheim J. W., Ciccioli P. Lamb B., Geron C., Gu L., Guenther A., Sharkey T. D., Stockwell W.* Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review. // *Bulletin of the American Meteorological Society*. — 2000. Vol. 81. — Pp. 1537–1575.
- [85] *Hayward S., Muncey R. J., James A. E. Halsall C. J. Hewitt C. N.* Monoterpene emissions from soil in a Sitka spruce forest. // *Atmospheric Environment*. — 2001. Vol. 35, No. 24. Pp. 4081–4087
- [86] *Hannele H. Rinne J., Laurila T.* The hydrocarbon emission rates of Tea-leaved willow (*Salix phylicifolia*), Silver birch (*Betula pendula*) and European aspen (*Populus tremula*). // *Atmospheric Environment*. — 1998. — Vol. 32. — Pp. 1825–1833.
- [87] *Alessio G. A., De Lillis M., Fanelli M. Pinelli P. Loreto F.* Direct and indirect impacts of fire on isoprenoid emissions from Mediterranean vegetation. // *Functional Ecology*. — 2004. — Vol. 18, No. 3. — Pp. 357–364.
- [88] *Fuentes J. D. Baldocchi D. D., Lamb B.* Editorial. // *Journal of Applied Meteorology*. — 1999. Vol. 38. — Pp. 849–854.
- [89] *Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I. Dentener F. J., Facchini M. C., van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C. J., Swietlicki E. Putaud J. P., Balkanski Y. Fuzzi S., Horth J., Moortgat G. K., Winterhalter R., Myhre C. E. L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E. G., Wilson J.* Organic aerosol and global climate modelling: a review. // *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. — 2004. — Vol. 4. — Pp. 5855–6024.
- [90] *Karlberg A., Dooms-Goossens A.* Contact allergy to oxidized d-limonene among dermatitis patients. // *Contact Dermatitis*. — 1997 — Vol. 36. — Pp. 201–206.
- [91] *Wolkoff P., Clausen P. A., Wilkins C. K. Nielsen G. D.* Formation of strong airway irritants in terpene/ozone mixtures. // *Indoor Air*. — 2000. Vol. 10. — Pp. 82–91.
- [92] *Matura M., Goossens A., Bordalo O. Garcia-Bravo B., Magnusson K., Wrangsjö K., Karlberg A.* Oxidized citrus oil

- (R-limonene): A frequent skin sensitizer in Europe. // *Journal of the American Academy of Dermatology*. — 2002. Vol. 47. Pp. 709–714.
- [93] *Satsumabayashi H. Nishizawa H. Yokouchi Y Ueda H.* Pinonaldehyde and some other organics in rain and snow in central Japan. // *Chemosphere*. 2001. Vol. 45, No. 6-7. Pp. 887–891.
- [94] *Bull I. D., Nott C. J. van Bergen P F Poulton P R., Evershed R. P* Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments. VI. The occurrence and source of organic acids in an experimental grassland soil. // *Soil Biology and Biochemistry*. — 2000. — Vol. 32. — Pp. 1367–1376.
- [95] *Winkler A., Haumaier L. Zech W* Variation in hopanoid composition and abundance in forest soils during litter decomposition and humification. // *Organic Geochemistry*. 2001. Vol. 32. Pp. 1375–1385.
- [96] *Peters K., Moldowan J.* The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. — Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 07632, 1993. — 352 pp.
- [97] *Simoneit B.* Cyclic terpenoids of the geosphere. // Biological markers in the sedimentary record. / Ed. by R. B. John. Elsevier, Amsterdam, Oxford, NY, Tokyo, 1986. — Pp. 43–101.
- [98] *Briggs D. E. G., Evershed R. P Lockheart M. J.* The biomolecular paleontology of continental fossils. // *Paleobiology*. — 2000. — Vol. 26, No. 4, Supplement (Autumn, 2000). — Pp. 169–193.
- [99] *Damstè J. S. S. Koopmans M. P* The fate of carotenoids in sediments: An overview. // *Pure & Applied Chemistry*. 1997 Vol. 69, No. 10. Pp. 2067–2074.
- [100] *Otto A., White J. D., Simoneit B. R. T.* Natural product terpenoids in Eocene and Miocene conifer fossils. // *Science*. — 2002. — Vol. 297 Pp. 1543–1545.
- [101] *Anderson K. B.* The nature and fate of natural resins in the geosphere. XII. Investigation of C-ring aromatic diterpenoids in Raritan amber by pyrolysis-GC-matrix isolation FTIR-MS. // *Geochemical Transactions*. — 2006. — Vol. 7, No. 2 (01 March 2006). <http://www.geochemicaltransactions.com/content/7/1/2>.

- [102] Петров А. А., Абрютина Н. Н. Изопrenoидные углеводороды нефти. // *Успехи химии*. 1989. — Т. 58, № 6. — С. 983–1005.
- [103] Петров А. А. Арефьев О. А. Биомаркеры и геохимия процессов нефтеобразования. // *Геохимия*. 1990. — № 5. — С. 704–714.
- [104] Петров А. А. Геохимическая типизация нефтей. // *Геохимия*. — 1994. — № 5. — С. 23–25.
- [105] Ким Н. С. Опыт сравнительного исследования неопротерозойских нефтей аравийской и сибирской платформ. // *Геология и геофизика*. — 2004. — Т. 45, № 4. — С. 924–933.
- [106] Hayatsu R. McBeth R. L. Neill P. H. Xia Y., Winans R. E. Terpenoid biomarkers in Argonne Premium Coal Samples and their role during coalification. // *Energy & Fuels*. 1990. Vol. 4. Pp. 456–463.
- [107] Stefanova M. Molecular indicators for *Taxodium dubium* as coal progenitor of «Chukurovo» lignite, Bulgaria. // *Bulletin of the Geological Society of Greece*. — 2004. Vol. XXXVI. Pp. 342–347
- [108] Evershed R. P. Biomolecular archaeology and lipids. // *World Archaeology*. — 1993. Vol. 25, No. 1. Biomolecular Archaeology. Pp. 74–93.
- [109] Buckley S. A., Evershed R. P. Organic chemistry of embalming agents in Pharaonic and Graeco-Roman mummies. // *Nature*. — 2001. — Vol. 413. — Pp. 837–841.
- [110] Regert M., Garnier N. Decavallas O., Cren-Olivè C., Rolando C. Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments. // *Measurement Science and Technology*. — 2003. Vol. 14. — Pp. 1620–1630.
- [111] Hayek E. W. H. Krenmayr P. Lohninger H., Jordis U., Sauter F. Moche W. Gc/ms and chemometrics in archaeometry. Investigation of glue on copper-age arrowheads. // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. — 1991. Vol. 340. — Pp. 153–156.
- [112] Stern B., Heron C., Serpico M., Bourriau J. A comparison of methods for establishing fatty acid concentration gradients across potsherds: A case study using Late Bronze Age Canaanite amphorae. // *Archaeometry*. — 2000. — Vol. 42. — Pp. 399–414.

- [113] Stern B. Heron C. Corr L., Serpico M., Bourriau J. Compositional variations in aged and heated *Pistacia* resin found in Late Bronze Age Canaanite amphorae and bowls from Amarna, Egypt. // *Archaeometry*. — 2003. Vol. 45, No. 3. — Pp. 457–469.
- [114] Mathe C. Culioli G., Archier P Vieillescazes C. Characterization of archaeological frankincense by gas chromatography-mass spectrometry. // *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1023. — Pp. 277–285.
- [115] van der Doelen G. A., van den Berg K. J. Boon J. J. Comparative chromatographic and mass-spectrometric studies of triterpenoid varnishes: fresh material and aged samples from paintings. // *Studies in Conservation*. 1998. Vol. 43, No. 4. — Pp. 249–264.
- [116] Cartoni G. Russo M. V Spinelli F Talarico F GC-MS characterisation and identification of natural terpenic resins employed in works of art. // *Annali di Chimica*. 2004. Vol. 94, No. 11. Pp. 767–782.
- [117] Carnesecchi S. Schneider Y Ceraline J., Durantou B., Gosse F., Seiler N., Raul F Geraniol, a component of plant essential oils, inhibits growth and polyamine biosynthesis in human colon cancer cells. // *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. — 2001. — Vol. 298, No. 1. — Pp. 197–200.
- [118] Buchbauer G. Über biologische Wirkungen von Duftstoffen und ätherischen Ölen. // *Wiener Medizinische Wochenschrift*. — 2004. Vol. 154, No. 21–22. — Pp. 539–547
- [119] Jaime A. Teixeira da Silva. Mining the essential oils of the *Anthemideae*. // *African Journal of Biotechnology*. — 2004. Vol. 3, No. 12. — Pp. 706–720.
- [120] Базаровъ А. И., Монтеверде Н. А. Душистыя растенія и эфирныя масла. Часть I. Общія свѣденія о душистыхъ растеніяхъ и эфирныхъ маслахъ. Санкт-Петербургъ: Изданіе Департамента Земледѣлія, 1894. 139 с.
- [121] Базаровъ А. И. Монтеверде Н. А. Душистыя растенія и эфирныя масла. Часть II. Описаніе душистыхъ растеній и эфирныхъ маселъ. — Санкт-Петербургъ: Изданіе Департамента Земледѣлія, 1895. — 160 с.



- [122] Государственная Фармакопея СССР Издание XI. Выпуск 1, стр. 287 1987.
- [123] *Gildemister E., Hoffmann F* Die ätherischen Öle. Akademie-Verlag. Berlin, 1956-1963. Vol. I-VII.
- [124] *Guenther E.* The Essential Oils, Volumes I VI. — D. Van Nostrand Company, Inc. Toronto – New York London, 1949.
- [125] *Babu K. G. D., Singh B., Joshi V P Singh V* Essential oil composition of Damask rose (*Rosa damascena* Mill.) distilled under different pressures and temperatures. // *Flavour and Fragrance Journal.* — 2002. Vol. 17 Pp. 136-140.
- [126] *Танасиенко Ф. С.* Эфирные масла. Содержание и состав в растениях. — Киев: Наукова Думка, 1985. — 264 с.
- [127] *Балковская Е. Н.* Физиолого-биохимическая характеристика эфирно-масличных растений. — Днепропетровск: «Днепропетровский государственный университет», 1958. — 184 с.
- [128] *Asakawa Y* Chemical constituents of the bryophytes. // *Progress in the Chemistry of Organic Natural Compounds.* Vol. 65. / Ed. by W Herz, G. W Kirby, R. E. Moore et al. — Springer Verlag, Vienna, New York, 1995.
- [129] *Saritas Y., Sonwa M. M., Iznaguen H., König W A., Muhle H., Mues R.* Volatile constituents in mosses (Musci). // *Phytochemistry.* — 2001. Vol. 57 — Pp. 443-457
- [130] *Röcke J., Prietsch M., König W A.* Volatile constituents of wood-rotting basidiomycetes. // *Phytochemistry.* — 2000. Vol. 54. Pp. 747-750.
- [131] *Пентегова В. А., Дубовенко Ж. В., Ралдугин В. А. Шмидт Э. Н.* Терпеноиды хвойных деревьев. — Новосибирск: Издательство Наука, Сибирское отделение, 1987. — 96 с.
- [132] *Clevenger J. F* Apparatus for the determination of volatile oil. // *Journal of the American Pharmaceutical Association.* 1928. Vol. 17 — P 340.
- [133] *Гинсберг А. С.* Упрощенный метод определения эфирного масла в растениях. // *Химико-фармацевтическая промышленность.* — 1932. № 8-9. — С. 326-329.

- [134] *Lehmann D., Maas B., Mosandl A.* Stereoisomeric flavour compounds. LXIX: Stereodifferentiation of the  $\delta(\gamma)$ -lactones C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> in dairy products, margarine, and coconut. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A.* 1995. Vol. 201. Pp. 55–61.
- [135] Белоусова Н. И., Хан В. А., Ткачёв А. В. Химический состав эфирного масла багульников. // *Химия растительного сырья.* — 1999. — № 3. — С. 5–38.
- [136] Королюк Е. А., Кёниг В. Ткачёв А. В. Состав эфирного масла Зизифоры пахучковидной (*Ziziphora clinopodioides* Lam.) из Алтайского края и Республики Алтай. // *Химия растительного сырья.* — 2002. — № 1. — С. 49–52.
- [137] Королюк Е. А., Ткачёв А. В. Эфирное масло из двух видов *Schizonepeta*, произрастающих в Горном Алтае. // *Химия растительного сырья.* — 2002. — № 1. — С. 53–56.
- [138] Ткачёв А. В., Королюк Е. А., Юсубов М. С., Гурьев А. М. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья. // *Химия растительного сырья.* — 2002. — № 1. — С. 19–30.
- [139] *Tisserat B., Vaughn S. F.* Essential oils enhanced by ultra-high carbon dioxide levels from *Lamiaceae* species grown *in vitro* and *in vivo*. // *Plant Cell Reports.* — 2001. Vol. 20. — Pp. 361–368.
- [140] Ткаченко К. Г., Зенкевич И. Г., Коробова М. М. Особенности переработки растительного сырья для увеличения выхода эфирных масел. // *Растительные ресурсы.* 1998. — Т. 34, № 3. — С. 129–137.
- [141] Зенкевич И. Г., Ткаченко К. Г., Коробова М. М. Использование растворов неорганических солей для увеличения выхода эфирных масел методом гидродистилляции. // *Растительные ресурсы.* — 1998. — Т. 34, № 3. — С. 107–111.
- [142] *Godefroot M., Sandra P., Verzele M.* New method for quantitative essential oil analysis. // *Journal of Chromatography.* — 1981. Vol. 203. — Pp. 325–335.
- [143] *Godefroot M., Stechele M., Sandra P., Verzele M.* A new method for the quantitative analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls. // *Journal of High Resolution Chromatography.* — 1982. — Vol. 5, No. 2. — Pp. 75–79.

- [144] Jayatilaka A., Poole S. K. Poole C. F. Chichila T. M. Simultaneous micro steam distillation solvent extraction for the isolation of semivolatile flavor compounds from cinnamon and their separation by series coupled-column gas chromatography. // *Analytica Chimica Acta*. 1995. Vol. 302. — Pp. 147–162.
- [145] Mastelić J., Jerković I. Application of co-distillation with superheated pentane vapour to the isolation of unstable essential oils. // *Flavour and Fragrance Journal*. 2003. Vol. 18. Pp. 521–526.
- [146] Пичугин А. А. Тарасов В. В. Суперкритическая экстракция и перспективы создания новых бессточных процессов. // *Успехи химии*. 1991. Т. 60, № 11. — С. 2412–2421.
- [147] Machmudah S., Shiramizu Y. Goto M., Sasaki M., Hirose T. Extraction of *Nigella sativa* L. using supercritical CO<sub>2</sub>: A study of antioxidant activity of the extract. // *Separation Science and Technology*. — 2005. Vol. 40. — Pp. 1267–1275.
- [148] Yazdani F., Mafi M., Farhadi F., Tabar-Heidar K. Aghapoor K., Mohsenzadeh F. Darabi H. R. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from Clove bud: Effect of operation conditions on the selective isolation of eugenol and eugenyl acetate. // *Zeitschrift für Naturforschung*. — 2005. Vol. 60b. — Pp. 1197–1201.
- [149] Guoying Zhang, Jianya Ling, Zhaojie Cui. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from *Dracocephalum tanguticum* Maxim and analysis by GC-MS. // *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. 2007 Vol. 30. — Pp. 287–292.
- [150] Marongiu B. Piras A., Porcedda S., Tuveri E., Mazia A. Comparative analysis of the oil and supercritical CO<sub>2</sub> extract of *Ridolfia segetum* (L.) Moris. // *Natural Product Research*. — 2007 Vol. 21, No. 5. — Pp. 412–417
- [151] Tholl D., Boland W. Hansel A., Loreto F., Röse U. S. R., Schnitzler J. Practical approaches to plant volatile analysis. // *The Plant Journal*. — 2006. Vol. 45. — Pp. 540–560.
- [152] Casabianca H. Graff J. B. Enantiomeric and isotopic analysis of flavour compounds of some raspberry cultivars. // *Journal of Chromatography A*. 1994. Vol. 684. — Pp. 360–365.
- [153] Kaunzinger A., Wust M. Grobmiller H., Burow S. Hemmrich U. Dietrich A., Beck T., Hener U., Mosandl A., Rapp A. Enantiomer

- distribution of ethyl lactate. A new criterion for quality assurance of wine. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A.* — 1996. Vol. 203, No. 6. — Pp. 499–500.
- [154] *Milsson T. Larsen T., Montanarella L., Madsen J.* Application of head-space SPME for the analysis of volatile metabolites. // *Journal of Microbiological Methods.* — 1996. Vol. 25. — Pp. 245–250.
- [155] *Sides S., Robards K. Helliwell S.* Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods. // *Trends in Analytical Chemistry.* — 2000. — Vol. 19, No. 5. — Pp. 322–329.
- [156] *Kataok H., Lord H. Pawliszyn J.* Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods. // *Journal of Chromatography A.* — 2000. Vol. 880, No. 1+2. — Pp. 35–62.
- [157] *Wardencki W. Michulec M. Curyło J.* A review of theoretical and practical aspects of solid-phase microextraction in food analysis. // *International Journal of Food Science and Technology.* 2004. Vol. 39. — Pp. 703–717
- [158] *Augusto F. Leite-e-Lopes A. Zini C. A.* Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances. // *Trends in Analytical Chemistry.* — 2003. Vol. 22, No. 3. — Pp. 160–169.
- [159] *Lord H., Pawliszyn J.* Microextraction of drugs. // *Journal of Chromatography A.* — 2000. — Vol. 902. Pp. 17–63.
- [160] *Ulrich S.* Solid phase microextraction in biomedical analysis. *Journal of Chromatography A.* — 2000. Vol. 902. — Pp. 167–194.
- [161] *Mills G., Walker V.* Headspace SPME procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials. // *Journal of Chromatography A.* — 2000. — Vol. 902. — Pp. 267–287
- [162] *Baltussen E. Cramers C. A., Sandra P. J. F.* Sorptive sample preparation — a review. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* — 2002. Vol. 373, No. 1+2. — Pp. 3–22.
- [163] *Kataoka H.* Recent advances in solid-phase microextraction and related techniques for pharmaceutical and biomedical analysis. // *Current Pharmaceutical Analysis.* — 2005. — Vol. 1. — Pp. 65–84.

- [164] B'Hymer C. Residual solvent testing: A review of gas-chromatographic and alternative techniques. // *Pharmaceutical Research*. 2003. — Vol. 20, No. 3. — Pp. 337–344.
- [165] Furton K., Wang J., Hsu Y., Walton J., Almirall J. The use of SPME-GC in forensic analysis. // *Journal of Chromatographic Sciences*. 2000. — Vol. 38, No. 7 — Pp. 297–306.
- [166] Namiesnik J., Zygmunt B., Jastrzebska A. Application of SPME for determination of organic vapors in gaseous matrices. // *Journal of Chromatography A*. — 2000. Vol. 885. — Pp. 405–418.
- [167] Sedlakova J., Matisova E., Slezackova M. SPME and its utilization in environmental analysis. // *Chemické Listy*. — 1998. Vol. 92, No. 8. — Pp. 633–642.
- [168] Penalver A., Pocurull E., Borrull F. Marce R. Trends in SPME for determining organic pollutants in environmental samples. // *Trends in Analytical Chemistry*. — 1999. — Vol. 18, No. 8. Pp. 557–568.
- [169] Alpendurada M. Solid phase microextraction: a promising technique for semivolatiles sample preparation in environmental analysis. // *Journal of Chromatography A*. — 2000. — Vol. 889. — Pp. 3–14.
- [170] Beltran J., Lopez F. Hernandez F. Solid phase microextraction in pesticides residue analysis. // *Journal of Chromatography A*. 2000. Vol. 885. — Pp. 389–404.
- [171] Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. — Санкт-Петербург: «Анатолия», 2002. 755 с.
- [172] Kloskowski A., Chrzanowski W. Pilarczyk M. Namiesnik J. Modern techniques of sample preparation for determination of organic analytes by gas chromatography. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. — 2007 — Vol. 37, No. 1. — Pp. 15–38.
- [173] Bicchi C. Drigo S., Rubiolo P. Influence of fibre coating in headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants. // *Journal of Chromatography A*. 2000. Vol. 892. — Pp. 469–485.
- [174] Tienpont B., David F., Bicchi C., Sandra P. High capacity headspace sorptive extraction. // *Journal of Microcolumn Separations*. — 2000. Vol. 12, No. 11. — Pp. 577–584.

- [175] *Baltussen E., Sandra P., David F Cramers C.* Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. // *Journal of Microcolumn Separations*. — 1999. — Vol. 11, No. 10. — Pp. 737–747
- [176] *Bicchi C. Cordero C., Iori C. Rubiolo P Sandra P* Headspace sorptive extraction (HSSE) in the headspace analysis of aromatic and medicinal plants. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 2000. Vol. 23, No. 9. — Pp. 539–546.
- [177] *Sisalli S., Adao A., Lebel M., Le Fur I., Sandra P* Sorptive tape extraction — a novel sampling method for the *in vivo* study of skin. // *LC-GC Europe*. — 2006. — No. 01 January 2006.
- [178] *Bicchi C. Cordero Liberto E., Rubiolo P Sgorbini B., Sandra P* Sorptive tape extraction in the analysis of the volatile fraction emitted from biological solid matrices.. // *Journal of Chromatography A*. 2007 Vol. 1148, No. 2. — Pp. 137–144.
- [179] *Lipinski J.* Automated solid phase dynamic extraction — extraction of organics using a wall coated syringe needle. // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. — 2001. — Vol. 369. — Pp. 57–62.
- [180] *Bicchi C. Cordero C., Liberto E. Rubiolo P Sgorbini B.* Automated headspace solid-phase dynamic extraction to analyse the volatile fraction of food matrices. // *Journal of Chromatography A*. — 2004. Vol. 1024, No. 1-2. — Pp. 217–226.
- [181] *Povolo M., Contarini G.* Comparison of solid-phase microextraction and purge-and-trap methods for the analysis of the volatile fraction of butter. // *Journal of Chromatography A*. 2003. — Vol. 985. — Pp. 117–125.
- [182] *Alzaga R., Ortiz L., Saez-Baeza F Marco M. P Bayone J. M.* Accurate determination of 2,4,6-trichloroanisole in wines at low parts per trillion by solid-phase microextraction followed by GC-ECD. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2003. Vol. 51, No. 12. — Pp. 3509–3514.
- [183] *Zalacain A., Alonso G. L. Lorenzo C. Iniguez M., Salinas M. R.* Stir bar sorptive extraction for the analysis of wine cork taint. // *Journal of Chromatography A*. — 2004. Vol. 1033, No. 1. — Pp. 173–178.
- [184] *Diaz-Maroto M. C. Sanchez-Palomo E., Perez-Coello M. S.* Fast screening method for volatile compounds of oak wood used for aging

- wines by headspace SPME-GC-MS (SIM). // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2004. Vol. 52, No. 23. — Pp. 6857–6861.
- [185] Aguilar-Cisneros B. O., Lopez M. G. Richling E., Heckel F., Schreier P. Tequila authenticity assessment by headspace SPME-HRGC-IRMS analysis of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of ethanol. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2002. Vol. 50, No. 26. — Pp. 7520–7523.
- [186] Ramos L., Kristenson E. M. Brinkman U. A. T. Aroma compound analysis of *Eruca sativa* (*Brassicaceae*) SPME headspace leaf samples using GC, GC-MS, and olfactometry. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2002. — Vol. 50, No. 16. — Pp. 4643–4646.
- [187] Coleman W. M., Lawrence B. M. Examination of the enantiomeric distribution of certain monoterpene hydrocarbons in selected essential oils by automated solid-phase microextraction-chiral gas chromatography-mass selective detection. // *Journal of Chromatographic Science*. — 2000. Vol. 38, No. 3. — Pp. 95–99.
- [188] Kreck M., Scharrer A., Bilke S., Mosandl A. Stir bar sorptive extraction (SBSE)-enantio-MDGC-MS a rapid method for the enantioselective analysis of chiral flavour compounds in strawberries. // *European Food Research and Technology*. — 2001. Vol. 213. — Pp. 389–394.
- [189] Luan F. Mosandl A. Gubesch M. Wust M. Enantioselective analysis of monoterpenes in different grape varieties during berry ripening using stir bar sorptive extraction- and solid phase extraction-enantioselective-multidimensional gas chromatography-mass spectrometry. // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1112, No. 1-2. Pp. 369–374.
- [190] Miller M. E. Stuart J. D. Comparison of gas-sampled and SPME-sampled static headspace for the determination of volatile flavor components. // *Analytical Chemistry*. — 1999. Vol. 71, No. 1. Pp. 23–27
- [191] Bicchi C. Iori C. Rubiolo P., Sandra P. Headspace sorptive extraction (HSSE), stir bar sorptive extraction (SBSE), and solid phase microextraction (SPME) applied to the analysis of roasted Arabica Coffee and Coffee Brew. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2002. — Vol. 50, No. 3. — Pp. 449–459.

- [192] Grimm C. C., Bergman C., Delgado J. T. Bryant R. Screening for 2-acetyl-1-pyrroline in the headspace of rice using SPME/GC-MS. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2001. — Vol. 49, No. 16. — Pp. 245–249.
- [193] Palma-Harris C., McFeeters R. F. Fleming H. P. Solid-phase microextraction (SPME) technique for measurement of generation of fresh cucumber flavor compounds. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2001. — Vol. 49, No. 9. — Pp. 4203–4207
- [194] Garcia-Gonzalez D. L. Barie N. Rapp M. Aparicio R. Analysis of virgin olive oil volatiles by a novel electronic nose based on a miniaturized SAW sensor array coupled with SPME enhanced headspace enrichment. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2004. — Vol. 52, No. 25. — Pp. 7475–7479.
- [195] Ngassoum M. B., Jirovetz L. Buchbauer G. SPME/GC/MS analysis of headspace aroma compounds of the Cameroonian fruit *Tetrapleura tetraptera* (Thonn.) Taub. // *European Food Research and Technology*. — 2001. — Vol. 213, No. 1. — Pp. 18–21.
- [196] Zadra C., Borgogni A., Marucchini C. Quantification of jasmonic acid by SPME in tomato plants stressed by ozone. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2006. — Vol. 54, No. 25. Pp. 9317–9321.
- [197] Jelen H. H. Use of solid phase microextraction (SPME) for profiling fungal volatile metabolites. // *Letters in Applied Microbiology*. — 2003. — Vol. 36, No. 5. — Pp. 263–267.
- [198] Huali Y. Songting G., Jianfang F., Shuokui H. Trace analysis of nicotine in indoor air by a SPME method. // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. — 2002. Vol. 68, No. 4. — Pp. 0485–0489.
- [199] Davoli E. Gangai M. L., Morselli L., Tonelli D. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. // *Chemosphere*. — 2003. — Vol. 51, No. 3. — Pp. 357–368.
- [200] Hawthorne S. B., Yu Yang, Miller D. J. Extraction of organic pollutants from environmental solids with sub- and supercritical water. // *Analytical Chemistry*. — 1994. — Vol. 66. — Pp. 2912–2920.
- [201] Ramos L., Kristenson E. M., Brinkman U. A. T. Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in



- environmental analysis. // *Journal of Chromatography A*. — 2002. Vol. 975, No. 1. — Pp. 3–29.
- [202] Kronholm J., Revilla-Ruiz P., Porras S. P., Hartonen K., Carabias-Martinez R., Riekkola M.-L. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis in analysis of phenolic compounds extracted from solid matrices with pressurized hot water. // *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1022, No. 1-2. — Pp. 9–16.
- [203] Fernández-Pérez V., Jiménez-Carmona M. M., de Castro M. D. L. An approach to the static-dynamic subcritical water extraction of laurel essential oil: comparison with conventional techniques. // *Analyst*. — 2000. — Vol. 125. — Pp. 481–485.
- [204] Crescenzi C., Di Corcia A., Nazzari M., Samperi R. Hot phosphate-buffered water extraction coupled on-line with liquid chromatography/mass spectrometry for analyzing contaminants in soil. // *Analytical Chemistry*. — 2000. Vol. 72, No. 14. — Pp. 3050–3055.
- [205] Wennrich L., Popp P., Moder M. Determination of chlorophenols in soils using accelerated solvent extraction combined with solid-phase microextraction. // *Analytical Chemistry*. — 2000. — Vol. 72, No. 3. Pp. 546–551.
- [206] Ling Dong, Jiyao Wang, Chunhui Deng, Xizhong Shen. Gas chromatography-mass spectrometry following pressurized hot water extraction and solid-phase microextraction for quantification of eucalyptol, camphor, and borneol in *Chrysanthemum* flowers. // *Journal of Separation Sciences*. — 2007 — Vol. 30. — Pp. 86–89.
- [207] Luque-Garcia J. L., Luque de Castro M. D. Coupling of pressurized liquid extraction to other steps in environmental analysis. // *Trends in Analytical Chemistry*. — 2004. Vol. 23, No. 2. — Pp. 102–108.
- [208] Eskilsson C. S., Hartonen K., Mathiasson L., Riekkola M.-L. Pressurized hot water extraction of insecticides from process dust. Comparison with supercritical fluid extraction. // *Journal of Separation Sciences*. — 2004. — Vol. 27, No. 1. — Pp. 59–64.
- [209] Chunhui Deng, Jie Ji, Xiaochuan Wang, Xiangmin Zhang. Development of pressurized hot water extraction followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for determination of ligustilides in *Ligusticum*

- chuanxiong* and *Angelica sinensis*. // *Journal of Separation Sciences*. — 2005. Vol. 28, No. 11. — Pp. 1237–1243.
- [210] Chunhui Deng, Aiqin Wang, Shun Shen, Daxi Fu, Jiakuan Chen, Xiangmin Zhang. Rapid analysis of essential oil from *Fructus Amomi* by pressurized hot water extraction followed by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. — 2005. Vol. 38, No. 2. — Pp. 326–331.
- [211] Chunhui Deng, Xiuhua Yang, Xiangmin Zhang. Rapid determination of panaxynol in a traditional Chinese medicine of *Saposhnikovia divaricata* by pressurized hot water extraction followed by liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. // *Talanta*. — 2005. Vol. 68, No. 1. — Pp. 6–11.
- [212] Carro N., García C. M., Cela R. Microwave-assisted extraction of monoterpenols in must samples. // *The Analyst*. — 1997 Vol. 122. Pp. 325–329.
- [213] Gómez N. E., Witte L. A simple method to extract essential oils from tissue samples by using microwave radiation. // *Journal of Chemical Ecology*. — 2001. Vol. 27, No. 11. — Pp. 2351–2359.
- [214] Paré J., Bélanger J. Stafford S. Microwave-assisted process (MAP™): a new tool for the analytical laboratory. // *Trends in Analytical Chemistry*. — 1994. Vol. 13, No. 4. — Pp. 176–184.
- [215] Stashenko E. E. Jaramillo B. E., Martínez J. R. Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its *in vitro* antioxidant activity. // *Journal of Chromatography A*. — 2004. Vol. 1025. Pp. 93–103.
- [216] Ferhat M. A. Tigrine-Kordjani N., Chemat S. Meklati B. Y Chemat F. Rapid extraction of volatile compounds using a new simultaneous microwave distillation: Solvent extraction device. // *Chromatographia*. — 2007 Vol. 65, No. 3-4. Pp. 217–222.
- [217] Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. Перевод с болгарского. — Москва: Мир, 1987 — 260 с.
- [218] Гольберт К. А. Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию. — Москва: Химия, 1990. — 352 с.

- [219] Руководство по газовой хроматографии: Перевод с немецкого / Под ред. А. А. Жуховицкого. Москва: Мир, 1989. — 503 с.
- [220] Хайвер К., Ньютон Б., Сандра П. др. и. Высокоэффективная газовая хроматография. Перевод с английского Кожевника М. А. / под ред. Березкина В. Г. / Под ред. К. Хайвер. — Москва: Мир, 1993. — 288 с.
- [221] Столяров Б. В. Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. 3-е Издание. / Под ред. Б. Иоффе. — Ленинград: Химия, 1988. — 336 с.
- [222] Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г., Карцова Л. А., Зенкевич И. Г. Калмановский В. И. Каламбет Ю. А. Практическая газовая и жидкостная хроматография. — Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2002. — 616 с.
- [223] Столяров Б. В. Савинов И. М. Витенберг А. Г. Карцова. Практическая газовая и жидкостная хроматография. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета, 1998. — 610 с.
- [224] Иоффе Б. В. Зенкевич И. Г. Кузнецов М. А. Верштейн И. Я. Новые физические и физико-химические методы исследования органических соединений. Учебное пособие. — Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1984. — 240 с.
- [225] Царев Н. И. Царев В. И. Катраков И. Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». — Барнаул: Издательство Алтайского университета, 2000. — 156 с.
- [226] Сакодынский К. И. Бражников В. В., Волков С. А., Зельвенский В. Ю., Ганкина Э. С., Шатиц В. Д. Аналитическая хроматография. — Москва: Химия, 1993. — 464 с.
- [227] Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. Перевод с чешского. — Москва: Мир, 1987. — 224 с.
- [228] Количественный анализ хроматографическими методами. Перевод с английского / Под ред. Э. Кэц. Москва: Химия, 1990. — 336 с.
- [229] Король А. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. — Москва: Химия, 1985. — 240 с.

- [230] Вигдергауз М. Газовая хроматография как метод исследования нефти. — Москва: Наука, 1973. — 256 с.
- [231] Дженнингс В. Рэнн А. Подготовка образцов для газохроматографического анализа. Перевод с английского Н. В. Людвиг / под ред. В. Г. Березкина. — Москва: Мир, 1986. — 115 с.
- [232] Алленмарк С. Хроматографическое разделение энантиомеров. Перевод с английского Курганова А. А. — Москва: Мир, 1991. — 268 с.
- [233] Godefroot M., Stechele M. Sandra P., Verzele M. Nomenclature for chromatography. // *Pure and Applied Chemistry*. — 1993. Vol. 65, No. 4. — Pp. 819–872.
- [234] Сборники научно-нормативной терминологии. Вып. 114. Хроматография. Основные понятия. Терминология. / Под ред. В. А. Даванков. — Москва: Комитет научной терминологии РАН, 1997
- [235] Marriott P J. Shellie R. Cornwell C. Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. // *Journal of Chromatography A*. — 2001. Vol. 936. — Pp. 1–22.
- [236] Mölleken U. Sinnwell V Kubeczka K.-H. The essential oil composition of fruit from *Smyrniun perfoliatum*. // *Phytochemistry*. 1998. Vol. 47, No. 6. — Pp. 1079–1083.
- [237] Mölleken U., Sinnwell V., Kubeczka K.-H. Essential oil composition of *Smyrniun olusatrum*. // *Phytochemistry*. — 1998. — Vol. 49, No. 6. Pp. 1709–1714.
- [238] Бражников В. В. Детекторы для хроматографии. — Москва: Машиностроение, 1992. — 320 с.
- [239] Баффингтон Р Уилсон М. Детекторы для газовой хроматографии: Перевод с английского / Под ред. В.Г. Березкина. — Москва: Мир, 1993. — 80 с.
- [240] Berezkin V G., Malyukova I. V Alishoev V R. Dependence of retention of organic compounds on carrier gas pressure in capillary adsorption chromatography. // *Journal of Chromatography A*. 1995. — Vol. 699. — Pp. 155–159.
- [241] Берёзкин В. Г Роль газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии. // *Российский химический журнал*. — 2001. — Т. 47, № 1. С. 35–43.

- [242] Курганов А. А. Эволюция понятия исправленного объема удерживания в газовой хроматографии. // *Российский химический журнал*. — 2001. — Т. 47, № 1. — С. 44–48.
- [243] Bouchilloux P Darriet P Dubourdieu D. Henry R., Reichert S., Mosandl A. Stereodifferentiation of 3-mercapto-2-methylpropanol in wine. / *European Food Research and Technology*. — 2000. Vol. 210. — Pp. 349–352.
- [244] Toivo J. Piironen V Kalo P., Varo P Gas chromatographic determination of major sterols in edible oils and fats using solid-phase extraction in sample preparation. / *Chromatographia*. 1998. Vol. 48, No. 11/12. Pp. 745–750.
- [245] König T Ruff C., Kleinschnitz M., Schreier P Fischer N., Neugebauer W Enantiomeric distribution of 2-pentanethiol in guava fruit (*Psidium guajava*) by multidimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1998. Vol. 21, No. 6. — Pp. 371–372.
- [246] Högnadóttir Á., Rouseff R. L. Identification of aroma active compounds in orange essence oil using gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry. // *Journal of Chromatography A*. 2003. Vol. 998. Pp. 201–211.
- [247] Берёзкин В. Г. Физико-химические основы удерживания в газожидкостной хроматографии. // 100 Лет хроматографии. / Под ред. Б. А. Руденко. — Москва: Наука, 2003. — С. 100–114.
- [248] Kováts E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. // *Helvetica Chimica Acta*. — 1958. Vol. 41. — Pp. 1915–1932.
- [249] Wick C. D., Siepmann J. I. Klotz W L., Schure M. R. Temperature effects on the retention of *n*-alkanes and arenes in helium-squalane gas-liquid chromatography. Experiment and molecular simulation. // *Journal of Chromatography A*. — 2002. — Vol. 954. — Pp. 181–190.
- [250] Maeck M., Touabet A., Badjah Hadj Ahmed A. Y., Meklati B. Y A numerical interpolation of Kováts indices without dead time correction. // *Chromatographia*. — 1998. — Vol. 27, No. 5-6. Pp. 205–208.

- [251] *Van den Dool H., Kratz P. D.* A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. // *Journal of Chromatography*. — 1963. — Vol. 11. Pp. 463–471.
- [252] *Bicchi C. Binello A. D'Amato A. Rubiolo P.* Reliability of Van den Dool retention indices in the analysis of essential oils. // *Journal of Chromatographic Science*. — 1999. Vol. 37, No. 8. Pp. 288–294.
- [253] *Grant D. W. Hollis M. G.* Practical approach to the theory of linear programmed-temperature gas chromatography with particular reference to the analysis of aromatic hydrocarbons. // *Journal of Chromatography*. — 1978. — Vol. 158. — Pp. 3–19.
- [254] *Зенкевич И. Г.* Обобщенные индексы удерживания для газохроматографического анализа с линейным программированием температуры. // *Журнал аналитической химии*. — 1984. Т. 39, № 7 — С. 1297–1307
- [255] *Zenkevich I. G. Ioffe B. V.* System of retention indices for linear temperature programming regime. // *Journal of Chromatography*. — 1988. — Vol. 439. — Pp. 185–194.
- [256] *Зенкевич И. Г.* Новые методы расчёта газохроматографических методов удерживания. Применение линейно-логарифмических корреляционных уравнений, принципов структурной аналогии и методов молекулярной динамики. // 100 Лет хроматографии. / Под ред. Б. А. Руденко. — Москва: Наука, 2003. — С. 311–336.
- [257] *Gonzalez F. R., Nardillo A. M.* Retention index in temperature-programmed gas chromatography. // *Journal of Chromatography A*. 1999. Vol. 842. — Pp. 29–49.
- [258] *Girard B.* Retention index calculation using Kováts constant model for linear temperature-programmed gas chromatography. // *Journal of Chromatography A*. 1996. Vol. 721. — Pp. 279–288.
- [259] *Takács J. M.* Unified system for the prediction of retention data in gas-liquid chromatography. // *Journal of Chromatography A*. 1998. — Vol. 799. — Pp. 185–205.
- [260] *Richmond R. Pombo-Villar E.* Gas chromatography-mass spectrometry coupled with pseudo-Sadtler retention indices, for the identification of components in the essential oil of *Curcuma longa* L. // *Journal of Chromatography A*. — 1997. — Vol. 760. Pp. 303–308.

- [261] The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library — Sadtler Research Laboratory. Philadelphia, PA, 1984.
- [262] Chu S. Miao X., Xu X. Retention index system for identification of polychlorinated biphenyl congeners in gas chromatographic analysis. // *Journal of Chromatography A*. 1996. — Vol. 724. Pp. 392–397
- [263] Castello G. Testini G. Gas chromatographic retention index system for polychlorinated biphenyls: possibilities and limitations. // *Journal of Chromatography A*. — 1997 — Vol. 787 — Pp. 215–225.
- [264] Cochran J. W. Frame G. M. Recent developments in the high-resolution gas chromatography of polychlorinated biphenyls. // *Journal of Chromatography A*. 1999. Vol. 843. — Pp. 323–368.
- [265] Babushok V. I., Linstrom P. J. On the relationship between Kováts and Lee retention indices. // *Chromatographia*. — 2004. — Vol. 60, No. 11–12. Pp. 725–728.
- [266] Schomburg G. Gas chromatographic retention data and structure of chemical compounds. VII. Application of retention index values and of their structural increments to the identification of the components of isomeric hydrocarbon mixtures by combined methods. // *Chromatographia*. — 1971. Vol. 4. — Pp. 286–299.
- [267] Зенкевич И. Г. Использование принципа структурной аналогии при расчете газохроматографических индексов удерживания по физико-химическим тантам органических соединений. // *Журнал аналитической химии*. — 1998. — Т. 53, № 1. — С. 43–49.
- [268] Зенкевич И. Г. Расчет газохроматографических индексов удерживания органических соединений по температурам кипения их структурных аналогов. // *Журнал структурной химии*. — 1999. — Т. 40, № 1. — С. 121–130.
- [269] Kulikov N. S., Bobyleva M. S. Molecular modeling in chromatography as a new tool in the structure elucidation of novel isomers by GC/MS. // *Structural Chemistry*. — 2004. — Vol. 15, No. 1. — Pp. 51–64.
- [270] Березкин В. Г. Айвазов Б. В. Лебединская Л. Ф. Лапин Л. М., Никитина Н. С. Никуличева Н. А. Прокопенко Н. А., Фатеева В. М. Чулпанова Л. В. Шикалова И. В. Яшин Я. И. Влияние адсорбции на межлабораторную воспроизводимость величин

- удерживания в газожидкостной хроматографии при использовании насадочных колонок. // *Журнал аналитической химии*. — 1983. — Т. 38, № 8. — С. 1475–1478.
- [271] *Зенкевич И. Г. Цибульская И. А.* Влияние относительных количеств компонентов на точность измерения газохроматографических индексов удерживания. // *Журнал аналитической химии*. — 1989. — Т. 44, № 1. — С. 90–96.
- [272] *González F. Pérez-Parajón J. García-Domínguez J. A.* Effects of solvent density on retention in gas-liquid chromatography I. Alkanes solutes in polyethylene glycol stationary phases. // *Journal of Chromatography A*. — 2002. Vol. 953. — Pp. 151–163.
- [273] *Van den Dool H.* Standardisation of G.C. Analysis of Essential Oils: Ph.D. thesis / Proefschrift, Rijksuniversiteit te Groningen. Rotterdam, 1974.
- [274] *Analytical Methods Committee.* Application of gas-liquid chromatography to the analysis of essential oils. Part VII. Fingerprinting of essential oils by temperature-programmed gas-liquid chromatography using a carbowax 20M stationary phases. // *Analyst*. 1980. Vol. 105, No. 1248. — Pp. 262–273.
- [275] *Analytical Methods Committee.* Application of gas-liquid chromatography to the analysis of essential oils. Part VIII. Fingerprinting of essential oils by temperature-programmed gas-liquid chromatography using methyl silicone stationary phases. // *Analyst*. — 1981. Vol. 106, No. 1261. — Pp. 448–455.
- [276] *Analytical Methods Committee.* Application of gas-liquid chromatography to the analysis of essential oils. Part XVII. Fingerprinting of essential oils by temperature-programmed gas-liquid chromatography using capillary columns with non-polar stationary phases. // *Analyst*. — 1997 Vol. 122. — Pp. 1167–1174.
- [277] *Analytical Methods Committee.* Application of gas-liquid chromatography to the analysis of essential oils. Part X. Fingerprinting of specified essential oils by standardised procedures. // *Analyst*. — 1984. — Vol. 109, No. 10. — Pp. 1339–1341.
- [278] *Сидельников В. Н., Патрушев Ю. В.* Поликапиллярная хроматография. // *Российский химический журнал*. 2001. Т. 47, № 1. — С. 23–34.



- [279] *Bicchi C., Brunelli C. Galli M., Sironi A.* Conventional inner diameter short capillary columns: an approach to speeding up gas chromatographic analysis of medium complexity samples. // *Journal of Chromatography A.* — 2001. Vol. 931, No. 1-2. — Pp. 129–140.
- [280] *Bicchi C., Brunelli C., Cordero C., Rubiolo P. Galli M. Sironi A.* Direct resistively heated column gas chromatography (Ultrafast module-GC) for high-speed analysis of essential oils of differing complexities. // *Journal of Chromatography A.* 2004. Vol. 1024, No. 1-2. — Pp. 195–207.
- [281] *Bicchi C., Brunelli C. Cordero C., Rubiolo P. Galli M. Sironi A.* High-speed gas chromatography with direct resistively-heated column (ultra fast module-GC)-separation measure (S) and other chromatographic parameters under different analysis conditions for samples of different complexities and volatilities. // *Journal of Chromatography A.* — 2005. Vol. 1071, No. 1-2. — Pp. 3–12.
- [282] *Зенкевич И. Г.* Аналитические параметры компонентов эфирных масел для их хроматографической и хромато-масс-спектрометрической идентификации. Ацетаты терпеновых спиртов // *Растительные ресурсы.* — 1999. — Т. 35, № 1. — С. 30–37
- [283] *Ruther J.* Retention index database for identification of general green leaf volatiles in plants by coupled capillary gas chromatography-mass spectrometry. // *Journal of Chromatography A.* — 2000. — Vol. 890. — Pp. 313–319.
- [284] *Зенкевич И. Г. Васильев А. В.* Сравнительная оценка информативности дополнительных данных при газохроматографической идентификации. // *Журнал аналитической химии.* — 1993. Т. 48, № 3. — С. 473–486.
- [285] *Isidorov V. A., Kotowska U. Vinogorova V. T.* GC identification of organic compounds based on partition coefficient of their TMS derivatives in a hexane-acetonitrile system and retention indices. // *Analytical Sciences.* — 2005. Vol. 25. — Pp. 1483–1489.
- [286] *Зенкевич И. Г.* Аналитические параметры компонентов эфирных масел для их хроматографической и хромато-масс-спектрометрической идентификации. Моно- и сесквитерпеновые углеводороды. // *Растительные ресурсы.* — 1996. — Т. 32, № 1-2. — С. 45–58.

- [287] *Ragunathan N., Krock K. A., Klawun C., Sasaki T. A., Wilkins C. L.* Multispectral detection for gas chromatography. // *Journal of Chromatography A*. — 1995. Vol. 703. — Pp. 335–382.
- [288] *Mosandl A.* Enantioselective capillary gas chromatography and stable isotope ratio mass spectrometry in the authenticity control of flavors and essential oils. // *Food Reviews International*. — 1995. Vol. 11, No. 4. — Pp. 597–664.
- [289] *Sewenig S., Bullinger D., Hener U., Mosandl A.* Comprehensive authentication of (E)- $\alpha(\beta)$ -ionone from raspberries, using constant flow MDGC-C/P-IRMS and enantio-MDGC-MS. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2005. — Vol. 53, No. 4. — Pp. 838–844.
- [290] Колесников Р. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — Москва: Химия, 1970. — 190 с.
- [291] Препаративная газовая хроматография. Перевод с англ. С. А. Орловского / Под ред. В. Г. Березкина и К. И. Сакодынского. Москва: Мир, 1974. — 408 с.
- [292] *Beens J., Brinkman U. A. T.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography a powerful and versatile technique. // *The Analyst*. — 2005. Vol. 130. — Pp. 123–127.
- [293] *König W. A., Bülow N., Saritas Y.* Identification of sesquiterpene hydrocarbons by gas phase analytical methods. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 1999. Vol. 14. — Pp. 367–378.
- [294] *van Asten A.* The importance of GC and GC-MS in perfume analysiss. // *Trends in Analytical Chemistry*. — 2002. Vol. 21, No. 9+10. — Pp. 698–708.
- [295] *Bicchi C., D'Amato A., Rubiolo P.* Cyclodextrin derivatives as chiral selectors for direct gas chromatographic separation of enantiomers in the essential oil, aroma nad flavour fields. // *Journal of Chromatography A*. — 1999. — Vol. 843. — Pp. 99–121.
- [296] *Zhu S., Lu X., Qiu Y., Pang T., Kong H., Wu C., Xu G.* Determination of retention indices in constant inlet pressure mode and conversion among different column temperature conditions in comprehensive two-dimensional gas chromatography. // *Journal of Chromatography A*. — 2007. — Vol. 1150, No. 1-2. — Pp. 28–36.

- [297] *Bieri S. Marriott P. J.* Generating multiple independent retention index data in dual-secondary column comprehensive two-dimensional gas chromatography. // *Analytical Chemistry*. — 2006. Vol. 78, No. 23. — Pp. 8089–8097
- [298] *Haring H. G. Rijkens F. Boelens H. Van der Gen A.* Olfactory studies of enantiomeric eremophilane sesquiterpenoids. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1972. — Vol. 20, No. 5. — Pp. 1018–1021.
- [299] *Boelens M. H. Boelens H. van Gemert L. J.* Sensory properties of optical isomers. // *Perfumer & Flavorist*. — 1993. Vol. 18, No. 6. — Pp. 1–15.
- [300] *Darriet P. Lamy S., La Guerche S., Pons M., Dubourdieu D., Blancard D. Stelhopoulos P. Mosandl A.* Stereodifferentiation of geosmin in wine. // *European Food Research and Technology*. — 2001. — Vol. 213. — Pp. 122–125.
- [301] *Guth H.* Determination of the configuration of wine lactone. // *Helvetica Chimica Acta*. 1996. Vol. 76, No. 6. — Pp. 1559–1571.
- [302] *Brenna E., Fuganti C. Serra S.* Enantioselective perception of chiral odorants. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 2003. — Vol. 14. — Pp. 1–42.
- [303] *Zawirska-Wojtasiak R.* Optical purity of (*R*)-(-)-1-octen-3-ol in the aroma of various species of edible mushrooms. // *Food Chemistry*. — 2004. — Vol. 86. — Pp. 113–118.
- [304] *Faber B., Bangers K., Mosandl A.* GC-IRMS and enantioselective analysis in biochemical studies in dill (*Anethum graveolens* L.). // *Flavour and Fragrance Journal*. — 1997 — Vol. 12. — Pp. 305–314.
- [305] *Ravid U., Putievsky E., Katzir I.* Determination of the enantiomeric composition of (1*R*) (dextro) (1*S*) (levo)- camphor in essential oils of some *Lamiaceae* and *Compositae* herbs. // *Flavour and Fragrance Journal*. 1993. — Vol. 8. — Pp. 225–228.
- [306] *Tateo F. Bononi M., Dominicus E. D., Fumagalli V.* Update on enantiomeric composition of (1*R*)-(+)- and (1*S*)-(-)-camphor in essential oils by enantioselective gas chromatography. // *Analytical Communications*. — 1999. — Vol. 36. — Pp. 149–151.
- [307] *Holm Y. Vuorela P. Hiltunen R.* Enantiomeric composition of monoterpene hydrocarbons in *n*-hexane extracts of *Angelica*

- archangelica* L. roots and seeds. *Flavour and Fragrance Journal*. — 1997 — Vol. 12. — Pp. 397–400.
- [308] *Kreis P Mosandl A*. Chiral compounds of essential oils. Part XVI. Enantioselective multidimensional gas chromatography in authenticity control of balm oil (*Melissa officinalis* L.). // *Flavour and Fragrance Journal*. — 1994. Vol. 9. — Pp. 249–256.
- [309] *Hener U., Faulhaber S., Kreis P Mosandl A*. On the authenticity evaluation of balm oil (*Melissa officinalis* L.). // *Pharmazie*. — 1995. — Vol. 50. — Pp. 60–62.
- [310] *Hardt I. H. Rieck A., Fricke C., König W A*. Enantiomeric composition of sesquiterpene hydrocarbons of *Cedrela odorata* L. // *Flavour and Fragrance Journal*. 1995. — Vol. 10. — Pp. 165–171.
- [311] *Beuerle T Schreier P Brunerie P Bicchi C. Schwab W*. Absolute configuration of octanol derivatives in apple fruits. // *Phytochemistry*. — 1996. — Vol. 43, No. 1. — Pp. 145–150.
- [312] *Mosandl A*. Authenticity assessment: A permanent challenge in food flavor and essential oil analysis. // *Journal of Chromatographic Science*. — 2004. — Vol. 42, No. 8. — Pp. 440–449.
- [313] *Schumacher K. Hener U., Patz C., Dietrich H., Mosandl A*. Authenticity assessment of 2- and 3-methylbutanol using enantioselective and/or  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratio analysis. // *European Food Research and Technology*. — 1999. — Vol. 209. — Pp. 12–15.
- [314] *Karl V., Kauzinger A. Guster J. Steuer P Angles-Angel J., Mosandl A*. Stereoisomeric flavour compounds LXVII. 2-, 3-, and 4-Alkyl-branched acids. Part 1. General approach to the synthesis of enantiopure acids. // *Chirality*. — 1994. — Vol. 6. — Pp. 420–426.
- [315] *Karl V Kauzinger A., Dietrich B., Maas B. Mosandl A*. Stereoisomeric flavour compounds LXVIII. 2-, 3-, and 4-Alkyl-branched acids. Part 2. The chirospecific analysis and sensory evaluation. // *Chirality*. — 1994. Vol. 6. Pp. 427–434.
- [316] *Bartschat D. Börner S. Mosandl A. Bats J. W*. Stereoisomeric flavor compounds. Part 76. Direct enantioseparation, structure elucidation, and structure-function relationship of 4-tert-butyl- $\alpha$ -methyldihydrocinnamaldehyde. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. — 1997. — Vol. 205, No. 1. — Pp. 76–79.

- [317] Reinhardt R. Steinborn A. Engewald W. Anhalt K., Schulze K. Enantiomer separation of  $\alpha$ -campholene and fencholene derivatives by capillary gas chromatography on permethylated cyclodextrin phases I. compounds separable with single columns. // *Journal of Chromatography A*. — 1995. Vol. 697 — Pp. 475–484.
- [318] Steinborn A. Reinhardt R. Engewald W. Wyssuwa K., Schulze K. Enantiomer separation of campholene and fencholene derivatives by capillary gas chromatography on permethylated cyclodextrins II. Compounds separable with coupled techniques. // *Journal of Chromatography A*. 1995. — Vol. 697 — Pp. 485–494.
- [319] Quattrini F., Biressi G. Juza M., Mazzotti M., Fuganti C., Morbidelli M. Enantiomer separation of  $\alpha$ -ionone using gas chromatography with cyclodextrin derivatives as chiral stationary phases. // *Journal of Chromatography A*. 1999. Vol. 865. Pp. 201–210.
- [320] Ravid U. Enantiomeric distribution of oxygenated monoterpenes in some *Mentha* essential oils. // *Perfumer & Flavorist*. — 1998. Vol. 23, No. 4. — Pp. 25–28.
- [321] Kreck M., Mosandl A. Synthesis, structure elucidation and olfactometric analysis of lilac aldehyde and lilac alcohol stereoisomers. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2003. — Vol. 51. — Pp. 2722–2726.
- [322] Dotterl S. Burkhardt D., Weissbecker B., Jurgens A., Schutz S. Mosandl A. Linalool and lilac aldehyde/alcohol in flower scents. Electrophysiological detection of lilac aldehyde stereoisomers by a moth. // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1113, No. 1-2. — Pp. 231–238.
- [323] Dotterl S., Burkhardt D., Jurgens A., Mosandl A. Stereoisomeric pattern of lilac aldehyde in *Silene latifolia*, a plant involved in a nursery pollination system. // *Phytochemistry*. — 2007 Vol. 68, No. 4. Pp. 499–504.
- [324] Orth M., Juchelka D., Mosandl A. Czygan F. C. Enantiomeric monoterpenes in ether oil from *Achillea millefolium* s. l. a taxonomically useful marker? // *Pharmazie*. — 2000. — Vol. 55, No. 6. — Pp. 456–459.
- [325] Podebrad F., Heil M., Leib S. Geier B., Beck T. Mosandl A., Sewell A. C., Bohles H. Analytical approach in diagnosis of inherited

- metabolic diseases. Maple syrup urine disease (MSUD). Simultaneous analysis of metabolites in urine by enantioselective multidimensional capillary gas chromatography-mass spectrometry (enantio-MDGC-MS). // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1997. Vol. 20, No. 7 — Pp. 355–362.
- [326] *Kauzinger A., Rechner A., Beck T Mosandl A., Sewell A. C., Boehles H.* Chiral compounds as indicators of inherited metabolic disease. simultaneous stereodifferentiation of lactic-, 2-hydroxyglutaric- and glyceric acid by enantioselective cGC. // *Enantiomer*. — 1998. — Vol. 1, No. 3. — Pp. 177–182.
- [327] *Mosandl A., Bohles H., Sewell A. C., Heil M. Beck T Podebrad F* Enantioselective multidimensional gas chromatography-mass spectrometry in the analysis of urinary organic acids. // *Journal of Chromatography Biomedical Applications*. — 1998. Vol. 714, No. 2. Pp. 119–126.
- [328] *Sewell A. C. Heil M., Podebrad F Mosandl A.* Chiral compounds in metabolism: a look in the molecular mirror. // *European Journal of Pediatrics*. 1998. Vol. 157, No. 3. Pp. 185–191.
- [329] *Muth A., Jung J., Bilke S. Scharrer A. Mosandl A., Sewell A. C., Bohles H.* Simultaneous enantioselective analysis of chiral urinary metabolites in patients with Zellweger syndrome. // *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. — 2003. Vol. 792, No. 2. — Pp. 269–277
- [330] *Ward T J.* Chiral separations. // *Analytical Chemistry*. — 2002. Vol. 74. Pp. 2863–2872.
- [331] *Blanco M., Valverde I.* Choice of chiral selector for enantioseparation by capillary electrophoresis. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2003. — Vol. 22, No. 7+8. — Pp. 4429–439.
- [332] *Schurig V Mayer S.* Separation of enantiomers by open capillary electrochromatography on polysiloxane-bonded permethyl- $\beta$ -cyclodextrin. Review article. // *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 2001. — Vol. 48, No. 2. — Pp. 117–141.
- [333] *Srinivas N. R. Shyu W Barbhaiya R. H.* Gas chromatography determination of enantiomers as diastereomers following pre-column derivatization and applications to pharmacokinetic studies: a review. // *Biomedical Chromatography*. — 1995. — Vol. 9, No. 1. Pp. 1–9.

- [334] Görög S. The changing face of chemical derivatization in pharmaceutical and biomedical analysis. // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. — 1998. Vol. 362, No. 1. — Pp. 4–8.
- [335] Kim K.-R., Lee J. Ha D. Kim J. H. Configurational analysis of chiral acids as *O*-trifluoroacetylated (2)-menthyl esters by achiral dual-capillary column gas chromatography. // *Journal of Chromatography A*. — 2000. Vol. 891. — Pp. 257–266.
- [336] Jaeick Lee, Kyoung-Rae Kim, Sunah Won, Jung Han Kim, Junichi Goto. Enantioseparation of chiral amino acids as the *N*(*O,S*)-ethoxycarbonylated diastereomeric esters by achiral dual-capillary column gas chromatography. // *Analyst*. 2001. Vol. 126. Pp. 2128–2133.
- [337] König W A. Enantioselective gas chromatography. // *Trends in Analytical Chemistry*. — 1993. Vol. 12. — Pp. 130–137
- [338] Schurig V Chiral separations using gas chromatography. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2002. Vol. 21, No. 9+10. — Pp. 647–661.
- [339] Mosandl A. Capillary gas chromatography in quality assessment of flavours and fragrances. // *Journal of Chromatography*. — 1992. — Vol. 624. — Pp. 267–292.
- [340] Werkhoff P., Brennecke S. Bretschneider W Güntert M. Hopp R., Surbur H. Chirospecific analysis in essential oil, fragrance and flavor research. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. — 1993. — Vol. 196. — Pp. 307–328.
- [341] Bicchi C. Manzin V D'Amato A., Rubiolo P Cyclodextrin derivatives in GC separation of essential oil, aroma and fragrance compounds. // *Flavour and Fragrance Journal*. 1995. Vol. 10, No. 3. — Pp. 127–137.
- [342] Wüst M. Mosandl A. Important chiral monoterpenoid ethers in flavours and essential oils enantioselective analysis and biogenesis. // *European Food Research and Technology*. — 1999. — Vol. 209. — Pp. 3–11.
- [343] Mariaca R. G., Imhof M. I. Bosset J. O. Occurrence of volatile chiral compounds in dairy products, especially cheese — A review. // *European Food Research and Technology*. — 2001. — Vol. 212. Pp. 253–261.

- [344] Карцова Л. А. Молекулярное распознавание в хроматографии: Использование макроциклов в составе хроматографических фаз. — Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2004. — 142 с.
- [345] Juvancz Z., Petersson P Enantiomeric gas chromatography. // *Journal of Microcolumn Separation*. — 1996. — Vol. 8, No. 2. — Pp. 99–114.
- [346] Feibush B. Chiral separation of enantiomers via selector/selectand hydrogen bondings. // *Chirality*. 1998. — Vol. 10, No. 5. — Pp. 382–395.
- [347] Schurig V Separation of enantiomers by gas chromatography. // *Journal of Chromatography A*. — 2001. — Vol. 906, No. 1-2. — Pp. 275–299.
- [348] Schurig V Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography. // *Journal of Chromatography A*. 2002. — Vol. 965. Pp. 315–356.
- [349] He L., Beesley T E. Applications of enantiomeric gas chromatography: A review. // *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. — 2005. — Vol. 28, No. 7-8. — Pp. 1075–1114.
- [350] König W A. Gas Chromatographic Enantiomer Separation with Modified Cyclodextrins. — Hüthig, Heidelberg, 1992.
- [351] Rekharsky M. V., Inoue Y Complexation thermodynamics of cyclodextrins. // *Chemical Reviews*. — 1998. — Vol. 98. — Pp. 1875–1917.
- [352] Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. // *Chemical Reviews*. — 1998. — Vol. 98. — Pp. 1743–1753.
- [353] Schneiderman E. Stalcup A. M. Cyclodextrins: a versatile tool in separation science. // *Journal of Chromatography B*. — 2000. — Vol. 745. — Pp. 83–102.
- [354] König W A., Krebber R., Wenz G. Enantioselective capillary gas chromatography on the basis of host-guest interactions with modified cyclodextrins. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1989. — Vol. 12. — Pp. 641–644.



- [355] Жданов Ю. А., Алексеев Ю. Е. Компанцева Е. В. Вергейчик Е. Н. Индуцированная оптическая активность в комплексах циклодекстринов. // *Успехи химии*. — 1992. Т. 61, № 6. — С. 1025–1046.
- [356] Asztemborska M. Sybilska D., Nowakowski R. Perez G. Chiral recognition ability of  $\alpha$ -cyclodextrin with regard to some monoterpenoids under gas-liquid chromatographic conditions. // *Journal of Chromatography A*. — 2003. — Vol. 1010. — Pp. 233–242.
- [357] Reinhardt R. Engewald W. Himmelreich U. Christian B., Koppenhoefer B. Enantiomer separation of cycloalkanols by capillary gas chromatography on cyclodextrin phases. // *Journal of Chromatographic Science*. 1995. — Vol. 33, No. 5. Pp. 236–243.
- [358] König W A., Fricke C., Saritas Y., Momen B. Hohenfeld G. Adulteration or natural variability? Enantioselective gas chromatography in purity control of essential oils. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1997. Vol. 20, No. 7. Pp. 55–61.
- [359] König W A. Enantioselective capillary gas chromatography in the investigation of stereochemical correlations of terpenoids. // *Chirality*. — 1998. — Vol. 10. — Pp. 499–504.
- [360] Schurig V Nowotny H. Separation of enantiomers on diluted permethylated  $\beta$ -cyclodextrin by high resolution gas chromatography. // *Journal of Chromatography*. — 1988. Vol. 441. — Pp. 155–163.
- [361] Schmarr H.-G. Mosandl A., Kaunzinger A. Influence of derivatization on the chiral selectivity of cyclodextrins: Alkylated/acylated cyclodextrins and  $\gamma/\delta$ -lactones as an example. // *Journal of Microcolumn Separation*. — 1991. — Vol. 3. — Pp. 395–492.
- [362] Dietrich A. Maas B., Brand G., Karl V Kaunzinger A., Mosandl A. Stereoisomeric flavor compounds. Part 60. Diluted modified cyclodextrins as chiral stationary phases the influence of the polysiloxane solvent. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1992. — Vol. 15. — Pp. 769–772.
- [363] Dietrich A., Maas B., Mosandl A. Diluted modified cyclodextrins as chiral cGC phases, the influence of the polysiloxane solvent to the enantioselectivity and column efficiency // *Journal of Microcolumn Separation*. — 1994. — Vol. 6. — Pp. 33–42.

- [364] König W A., Lutz S. Mischnick-Lübbecke P Brassat B., Wenz G. Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography. I. Pentylated  $\alpha$ -cyclodextrin. // *Journal of Chromatography*. — 1988. Vol. 447. — Pp. 193–197
- [365] König W A. Lutz S. Wenz G. Modified cyclodextrins novel, highly enantioselective stationary phases for gas chromatography. // *Angewandte Chemie, International Edition*. 1988. Vol. 27. Pp. 979–980.
- [366] König W A., Lutz S., Wenz G., von der Bey E. Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography. II. Heptakis-(3-O-acetyl-2,6-di-O-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin. // *Journal of High Resolution Chromatography*. 1988. — Vol. 11. — Pp. 506–509.
- [367] König W A. Lutz S., Colberg C., Schmidt N. Wenz G., von der Bey E. Mosandl A. Günther C., Kustermann A. Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography. III. Hexakis(3-O-acetyl-2,6-di-O-pentyl)- $\alpha$ -cyclodextrin. // *Journal of High Resolution Chromatography*. 1988. Vol. 11. — Pp. 621–625.
- [368] König W A., Lutz S. Hagen M. Krebber R. Baldenius K. Ehlers J. Tom Dieck H. Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography. Part IV: Heptakis(2,3,6-tri-O-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1989. Vol. 12. — Pp. 35–39.
- [369] König W A., Krebber R., Mischnick P Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography. Part V: Octakis(3-O-butyryl-2,6-di-O-pentyl)- $\gamma$ -cyclodextrin. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1989. Vol. 12. — Pp. 732–738.
- [370] König W A., Krebber R., Wenz G. Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography. Part VI: Octakis(2,3,6-tri-O-pentyl)- $\gamma$ -cyclodextrin. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1989. Vol. 12. — Pp. 732–738.
- [371] König W A. Icheln D., Runge T., Pforr I., Krebs A. Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography. Part VII: Cyclodextrins with an inverse substitution pattern — synthesis and enantioselectivity. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1990. Vol. 13. — Pp. 702–707
- [372] Wenz G., Mischnick P Krebber R. Richters M. König W A. Preparation and characterization of per-O-pentylated

- cyclodextrins. // *Journal of Hight Resolution Chromatography*. — 1990. — Vol. 13. — Pp. 724–728.
- [373] König W A. Gehrcke B. Icheln D. Evers P Dönnecke J. Wang W New, selectively substituted cyclodextrins as stationary phases for the analysis of chiral constituents of essential oils. // *Journal of Hight Resolution Chromatography*. — 1992. — Vol. 15. — Pp. 367–372.
- [374] Bicchi C., Artuffo G. D'Amato A., Manzin V Galli A., Galli M. Cyclodextrin derivatives for the GC separation of racemic mixtures of volatile compounds. Part VI: The influence of the diluting phase on the enantioselectivity of 2,6-Di-*O*-methyl-3-*O*-pentyl- $\beta$ -cyclodextrin. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1993. Vol. 16, No. 4. — Pp. 209–214.
- [375] Hardt I. H. König W A. Diluted versus undiluted cyclodextrin derivates in capillary gas chromatography and the effect of linear carrier gas velocity, column temperature, and length on enantiomer separation. // *Journal of Microcolumn Separation*. — 1993. — Vol. 5. Pp. 35–40.
- [376] Bicchi C. D'Amato A. Manzin V Galli A. Galli M. Cyclodextrin derivatives in GC separation of racemic mixtures of volatiles. Part IX. The influence of the different polysiloxanes as diluting phase for 2,3-di-*O*-acetyl-6-*O*-*t*-butyldimethylsilyl- $\beta$ -cyclodextrin on the separation of some racemates. // *Journal of Microcolumn Separation*. — 1995. — Vol. 7, No. 4. — Pp. 327–336.
- [377] Bicchi C., D'Amato A., Manzin V., Galli A. Galli M. Cyclodextrin derivatives in the gas chromatographic separation of racemic mixtures of volatile compounds. X. 2,3-Di-*O*-ethyl-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl- $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins. // *Journal of Chromatography A*. — 1996. — Vol. 742. — Pp. 161–173.
- [378] Grosenick H. Schurig V Enantioselective capillary gas chromatography and capillary supercritically fluid chromatography on an immobilized  $\gamma$ -cyclodextrin derivative. // *Journal of Chromatography A*. 1997 — Vol. 761. — Pp. 181–193.
- [379] Croft A. P Bartsch A. Synthesis of chemically modified cyclodextrins. // *Tetrahedron*. 1983. — Vol. 39. — Pp. 1417–1474.
- [380] Khan A. R. Forgo P Stine K. J. D'Souza V T. Methods for selective modifications of cyclodextrins. // *Chemical Reviews*. — 1998. — Vol. 98. — Pp. 1977–1996.

- [381] *Boger J., Corcoran R. J., Lehn J.-M.* Cyclodextrin chemistry. selective modification of all primary hydroxyl groups of  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrins. // *Helvetica Chimica Acta*. — 1978. — Vol. 61, No. 6. — Pp. 2190–2218.
- [382] *Bourgeois E., Combret J.-C.* General access to asymmetric  $\gamma$ -cyclodextrins for gas chromatographic applications by insertion of a selectively modified sugar unit. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 2000. Vol. 11. — Pp. 4189–4205.
- [383] *Junge M., König W. A.* Selectivity tuning of cyclodextrin derivatives by specific substitution. // *Journal of Separation Science*. — 2003. Vol. 26. — Pp. 1607–1614.
- [384] *Chen G., Shi X.* Capillary gas chromatographic properties of three new cyclodextrin derivatives with acyl groups in the 6-position of  $\beta$ -cyclodextrin. // *Analytical Chimica Acta*. — 2003. Vol. 498. Pp. 39–46.
- [385] *Cousin H., Trapp O., Peulon-Agasse V., Pannecoucke X., Banspach L., Trapp G., Jiang Z., Combret J. C., Schurig V.* Synthesis, NMR spectroscopic characterization and polysiloxane-based immobilization of the three regioisomeric mono-octenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrins and their application in enantioselective GC. // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2003. Pp. 3273–3287.
- [386] *Jaus A., Oehme M.* Consequences of variable purity of heptakis(2,3,6-tri-*o*-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin determined by liquid chromatography-mass spectrometry on the enantioselective separation of polychlorinated compounds. // *Journal of Chromatography A*. 2001. Vol. 905. — Pp. 59–67
- [387] *Harabagiu V., Simionescu B. C., Pinteala M., Merrienne C., Mahuteau J., Guegan P., Cheradame H.* Synthesis and characterization of persilylated cyclodextrins. // *Carbohydrate Polymers*. — 2004. Vol. 56, No. 3. — Pp. 301–311.
- [388] *Nowotny H.-P., Schmalzing D., Wistuba D., Schurig V.* Extending the scope of enantiomer separation on diluted methylated  $\beta$ -cyclodextrin derivatives by high-resolution gas chromatography. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1989. — Vol. 12. — Pp. 383–393.
- [389] *Schurig V., Nowotny H.-P.* Neue analytische Methoden: Gas-chromatographische Enantiomerentrennung an Cyclodextrinderivaten. // *Angewandte Chemie*. — 1990. — Vol. 102. — Pp. 969–986.

- [390] Schurig V Nowotny H.-P Gas chromatographic separation of enantiomers on cyclodextrin derivatives. // *Angewandte Chemie, International Edition*. — 1990. — Vol. 29. — Pp. 939–953.
- [391] Fügedi P Synthesis of heptakis(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl)cyclomaltoheptaose and octakis(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl)cyclomaltooctaose. // *Carbohydrate Research*. — 1989. — Vol. 192. — Pp. 366–369.
- [392] Icheln D., Gehrcke B., Piprek Y Mischnick P., König W A. Dessoy M. A., Morel A. F. Migration of secondary *tert*-butyldimethylsilyl groups in cyclomalto-heptaose and -octaose derivatives. // *Carbohydrate Research*. — 1996. — Vol. 280, No. 2. — Pp. 237–250.
- [393] Meng-Yan Nie, Liang-Mo Zhou, Xue-Liang Liu, Qing-Hai Wang, Dao-Qian Zhu. Gas chromatographic enantiomer separation on long-chain alkylated  $\beta$ -cyclodextrin chiral stationary phases. // *Analytica Chimica Acta*. — 2000. Vol. 408. — Pp. 279–284.
- [394] Jindrich J. Pitha J., Lindberg B., Seffers P., Harata K. Regioselectivity of alkylation of cyclomaltoheptaose ( $\beta$ -cyclodextrin) and synthesis of its mono-2-*O*- methyl, -ethyl, -allyl, and -propyl derivatives. // *Carbohydrate Research*. 1995. — Vol. 266. — Pp. 75–80.
- [395] Corey E. J., Venkateswarlu A. Protection of hydroxyl groups as *tert*-butyldimethylsilyl derivatives. // *Journal of the American Chemical Society*. — 1972. — Vol. 94. — Pp. 6190–6191.
- [396] Kelly D. R. Roberts S. M., Newton R. F. The cleavage of *tert*-butyldimethylsilyl ethers with boron trifluoride etherate. // *Synthetic Communications*. — 1979. — Vol. 9. — Pp. 295–299.
- [397] Bicchi C. Brunelli G., Cravotto G. Rubiolo P Galli M. Cyclodextrin derivatives in GC separation of racemates of different volatility. Part XVIII: 2-methyl-3-acetyl and 2-acetyl-3-methyl-6-*O*-*t*-hexyldimethylsilyl- $\gamma$ -cyclodextrin derivatives. // *Journal of Separation Science*. — 2002. Vol. 25. — Pp. 125–134.
- [398] Tamogami S. Awano K., Amaike M. Takagi Y Kitahara T. Development of an efficient GLC system with a mixed chiral stationary phase and its application to the separation of optical isomers. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 2001. Vol. 16. — Pp. 349–352.
- [399] Ruderisch A. Pfeiffer J. Schurig V Mixed chiral stationary phase containing modified resorcinarene and  $\beta$ -cyclodextrin selectors bonded

- to a polysiloxane for enantioselective gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. — 2003. Vol. 994. — Pp. 127–135.
- [400] Bayer M., Mosandl A. Improved gas chromatographic stereodifferentiation of chiral main constituents from different essential oils using a mixture of chiral stationary phases. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 2004. Vol. 19, No. 6. — Pp. 515–517.
- [401] Kapferer T Brückner R., Herzig A. König W A. Enantioselective syntheses and configuration assignments of  $\gamma$ -chiral butenolides from *Plagiomnium undulatum*: butenolide synthesis from tetronic acids. // *Chemistry—A European Journal*. — 2005. Vol. 11, No. 7 — Pp. 2154–2162.
- [402] Levkin P A., Levkina A., Czesla H., Nazzi S., Schurig V Expanding the enantioselectivity of the gaschromatographic chiral stationary phase Chirasil-Val-C<sub>11</sub> by doping it with octakis(3-*O*-butanoyl-2,6-di-*O*-*n*-pentyl)- $\gamma$ -cyclodextrin. // *Journal of Separation Sciences*. — 2007 Vol. 30. Pp. 98–103.
- [403] Cravotto G. Bicchi C., Tagliapietra S., Costa L., di Carlo S., Nervi C. New chiral selectors: Design and synthesis of 6-TBDMS-2,3-methyl  $\beta$ -cyclodextrin 2-2' thioureido dimer and 6-TBDMS-2,3-methyl (or 2-methyl-3-acetyl)  $\beta$ -cyclodextrin bearing an (R)-Mosher acid moiety. // *Chirality*. — 2004. Vol. 16, No. 8. Pp. 526–533.
- [404] Betts T J. Indications of the chemical structure of oxygen-containing constituents of volatile oils by capillary gas chromatography using one or two modified  $\beta$ - and  $\alpha$ -cyclodextrin phases. // *Journal of Chromatography A*. 1996. Vol. 724. — Pp. 403–410.
- [405] Hardt I., König W A. Enantiomer separation by capillary SFC and GC on immobilized octakis(2,6- di-*O*-methyl-3-*O*-pentyl)- $\gamma$ -cyclodextrin. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1994. Vol. 17 — Pp. 779–784.
- [406] Schurig V Jung M. Mayer S., Fluck M., Negura H., Jakubetz S. Unified enantioselective capillary chromatography on a Chirasil-DEX stationary phase advantages of column miniaturization. // *Journal of Chromatography A*. — 1995. Vol. 694, No. 1. — Pp. 119–128.
- [407] Kasai H. F., Tsubuki M., Takahashi K. Shirao M., Matsumoto Y Honda T., Seyama Y Separation of stereoisomers of several furan derivatives by capillary gas chromatography-mass spectrometry, supercritical fluid chromatography, and liquid chromatography using

- chiral stationary phases. // *Journal of Chromatography A*. — 2002. Vol. 977 — Pp. 125–134.
- [408] *Grosenick H., Schurig V., Costante J. Collet A.* Gas chromatographic enantiomer separation of bromochlorofluoromethane. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1995. Vol. 6. — Pp. 87–88.
- [409] *Hinterholzer A., Schieberle P.* Identification of the most odor-active volatiles in fresh, hand-extracted juice of Valencia late oranges by odor dilution techniques. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 1998. Vol. 13, No. 1. — Pp. 49–55.
- [410] *Shellie R., Marriott P. J.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography with fast enantioseparation. // *Analytical Chemistry*. — 2002. Vol. 74, No. 20. — Pp. 5426–5430.
- [411] *Hardt I. König W. A.* Preparative enantiomer separation with modified cyclodextrins as chiral stationary phases. // *Journal of Chromatography*. — 1994. — Vol. 666. Pp. 611–615.
- [412] *König W. A. Rieck A., Hardt I. Gehrcke B., Kubeczka K.-H., Muhle H.* Enantiomeric composition of the chiral constituents of essential oils. Part 2: Sesquiterpene hydrocarbons. // *Journal of Hight Resolution Chromatography*. — 1994. Vol. 17 Pp. 315–320.
- [413] *Sonwa M. M. König W. A. Kubeczka K., Motl O.* Sesquiterpenes from the essential oil of *Cyperus alopecuroides*. // *Phytochemistry*. — 1997 Vol. 45, No. 7 — Pp. 1435–1439.
- [414] *Fricke C. Rieck A., Hardt I. H., König W. A., Muhle H.* Identification of (+)- $\beta$ -caryophyllene in essential oils of liverworts by enantioselective gas chromatography. // *Phytochemistry*. 1995. Vol. 39, No. 5. Pp. 1119–1121.
- [415] *Adio A. M. Paul C., Kloth P., König W. A.* Sesquiterpenes of the liverwort *Scapania undulata*. // *Phytochemistry*. — 2004. — Vol. 65. Pp. 199–206.
- [416] *König W. A., Rieck A. Saritas Y. Hardt I. H. Kubeczka K. H.* Sesquiterpene hydrocarbons in the essential oil of *Meum athamanticum*. // *Phytochemistry*. — 1996. Vol. 42, No. 2. Pp. 461–464.
- [417] *Bicchi C. D'Amato A., Manzin V. Galli A. Galli M.* Cyclodextrin derivatives in GC separation of racemic mixtures of volatiles. Part

12. Thick-film wide-bore columns for enantiomer GC preparation. // *Journal of High Resolution Chromatography*. 1997 Vol. 20, No. 9. — Pp. 493–498.
- [418] *Bicchi C. Balbo C. D'Amato A., Manzin Schreier P. Rozenblum A. Brunerie P.* Cyclodextrin derivatives in GC separation of racemic mixtures of volatiles. Part 14. Some applications of thick-film wide-bore columns to enantiomer GC micropreparation. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1998. Vol. 21, No. 2. — Pp. 103–106.
- [419] *Juza M. Braun E., Schurig V.* Gas chromatographic enantiomer separation of bromochlorofluoromethane. // *Journal of Chromatography A*. 1997 Vol. 769. — Pp. 119–127.
- [420] *Bülow N., König W. A.* The role of germacrene D as a precursor in sesquiterpene biosynthesis: investigations of acid catalyzed, photochemically and thermally induced rearrangements. // *Phytochemistry*. — 2000. Vol. 55. — Pp. 141–168.
- [421] *Hardt I. H. Rieck A., König W. A. Muhle H.* Isolepidozene, a diastereomer of bicyclogermacrene, in some liverworts. // *Phytochemistry*. — 1995. Vol. 40, No. 2. — Pp. 605–606.
- [422] *Saritas Y. Bülow N., Fricke C., König W. A. Muhle H.* Sesquiterpene hydrocarbons in the liverwort *Dumortiera hirsuta*. // *Phytochemistry*. — 1998. — Vol. 48, No. 6. — Pp. 1019–1023.
- [423] *Toyota M. Kimura K., Asakawa Y.* Occurrence of *ent*-sesquiterpene in the Japanese moss *Plagiomnium acutum*: first isolation of the *ent*-sequi- and dolabellane-type diterpenoids from the *Musci*. // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. — 1998. — Vol. 46. — Pp. 1488–1489.
- [424] *Warmers U. Wihstuts K., Bülow N., Fricke C., König W. A.* Sesquiterpene constituents of the liverwort *Calypogea muelleriana*. // *Phytochemistry*. — 1998. — Vol. 49, No. 6. — Pp. 1723–1731.
- [425] *Melching S. König W. A.* Sesquiterpenes from the essential oil of the liverwort *Conocephalum conicum*. // *Phytochemistry*. — 1999. Vol. 51. — Pp. 517–523.
- [426] *Warmers U., König W. A.* Sesquiterpene constituents of the liverwort *Bazzania trilobata*. // *Phytochemistry*. — 1999. — Vol. 52. Pp. 99–104.



- [427] Warmers U., König W A. Gymnomitrane-type sesquiterpenes of the liverworts *Gymnomitrium obtusum* and *Reboulia hemisphaerica*. // *Phytochemistry*. — 1999. — Vol. 52. — Pp. 1501–1505.
- [428] Sonwa M. M. König W A., Lahlou E. H., Asakawa Y Sesquiterpene hydrocarbons with trifarane backbone in the liverwort *Trocholejeunea sandvicensis*. // *Phytochemistry*. — 2001. — Vol. 57. — Pp. 499–506.
- [429] Runhua Lu, Paul C. Basar S. König W A., Hashimoto T. Asakawa Y Sesquiterpene constituents from the liverwort *Bazzania japonica*. // *Phytochemistry*. — 2003. Vol. 63. — Pp. 581–587
- [430] Wu C., Huang C., Shih T A sesquiterpene oxide of a novel skeleton from the liverwort *Plagiochila peculiaris*. // *Tetrahedron Letters*. — 1993. Vol. 34. — Pp. 4855–4856.
- [431] Rieck A., Bülow N., König W A. An epoxy-trinoreudesmane sesquiterpene from the liverwort *Lophocolea bidentata*. // *Phytochemistry*. — 1995. — Vol. 40, No. 3. — Pp. 847–851.
- [432] König W A. Bülow N., Fricke C., Melching S., Rieck A., Muhle H. The sesquiterpene constituents of the liverwort *Preissia quadrata*. // *Phytochemistry*. — 1996. Vol. 43, No. 3. — Pp. 629–633.
- [433] Rieck A., König W A. Furano-eudesma-4(15),7,11-trien-5 $\alpha$ -ol from the liverwort *Lophocolea heterophylla*. // *Phytochemistry*. — 1996. Vol. 43, No. 5. — Pp. 1055–1056.
- [434] Rieck A. Bülow N. Jung S., Saritas Y König W A. (+)-1(10)-Spirovetiven-7 $\beta$ -ol from the liverwort *Lepidozia reptans*. // *Phytochemistry*. — 1997 — Vol. 44, No. 3. — Pp. 453–457
- [435] Rieck A., Bülow N., Fricke C. Saritas Y., König W A. (-)-1(10),11-Eremophilladien-9 $\beta$ -ol from the liverwort *Marchantia polymorpha* ssp. *aquatica*. // *Phytochemistry*. — 1997 — Vol. 45, No. 1. — Pp. 195–197.
- [436] Melching S. Warmers U., König W A., Muhle H. Two aromadendrane type alcohols from the liverwort *Conocephalum conicum*. // *Phytochemistry*. — 1999. — Vol. 51. — Pp. 277–280.
- [437] Warmers U., Rieck A. König W A., Muhle H. (+)-Bisabola-2,10-diene[1,9]oxide, a constituent of the liverwort *Calypogeia suecica*. // *Phytochemistry*. — 1999. — Vol. 51. — Pp. 679–682.

- [438] Warmers U., König W A. Sesquiterpene constituents of the liverwort *Calypogeia fissa*. // *Phytochemistry*. — 1999. — Vol. 52. Pp. 695–704.
- [439] Warmers U., König W A. (–)-7-*epi*-Isojunenol and (+)-7-*epi*-junenol, constituents of the liverwort *Tritomaria quinquedentata*. // *Phytochemistry*. — 1999. — Vol. 52. — Pp. 1519–1524.
- [440] Paul C., König W A., Chia-Li Wub. Sesquiterpenoid constituents of the liverworts *Lepidozia fauriana* and *Lepidozia vitrea*. // *Phytochemistry*. — 2001. Vol. 58. — Pp. 789–798.
- [441] Adio A. M., Paul C. König W A., Muhle H. Volatile components from European liverworts *Marsupella emarginata*, *M. aquatica* and *M. alpina*. // *Phytochemistry*. — 2002. Vol. 61. — Pp. 79–91.
- [442] Adio A. M., Paul C., König W A., Muhle H. Volatile constituents in the liverwort *Tritomaria polita*. // *Phytochemistry*. — 2003. Vol. 64. — Pp. 637–644.
- [443] König W A. Collection of enantiomer separation factors obtained by capillary gas chromatography on chiral stationary phases. // *Journal of Hight Resolution Chromatography*. — 1993. — Vol. 16. — Pp. 312–323.
- [444] König W A. Collection of enantiomer separation factors obtained by capillary gas chromatography on chiral stationary phases. // *Journal of Hight Resolution Chromatography*. — 1993. — Vol. 16. Pp. 338–352.
- [445] König W A. Collection of enantiomer separation factors obtained by capillary gas chromatography on chiral stationary phases. // *Journal of Hight Resolution Chromatography*. — 1993. — Vol. 16. Pp. 569–586.
- [446] Beuerle T., Schwab W Octane-1,3-diol and its derivatives from pear fruits. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. 1997 Vol. 205, No. 3. — Pp. 215–217
- [447] Koppenhoefer B. Epperlein U. Overview of the gas chromatographic separation of enantiomers containing a three-membered ring. // *Journal of Chromatographic Science*. — 1995. — Vol. 33, No. 5. — Pp. 244–255.

- [448] *Roling I., Schmarr H. Eisenreich W., Engel K.* Analytical and sensory characterization of  $\gamma$ - and  $\delta$ -thiolactones. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 1998. — Vol. 46, No. 2. — Pp. 668–672.
- [449] *Maas B., Dietrich A., Mosandl A.* Collection of enantiomer separation factors obtained by capillary gas chromatography on chiral stationary phases. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1994. Vol. 17 — Pp. 169–173.
- [450] *Карасек Ф., Клемент Р* Введение в хромато-масс-спектрометрию. / Пер. с англ. И.А.Ревельского, Ю.С.Яшина. — Москва: Мир, 1993. — 236 с.
- [451] *Хмельницкий Р А., Бродский Е. С.* Хромато-масс-спектрометрия. — Москва: Химия, 1984. — 216 с.
- [452] *Исидоров В. А. Зенкевич И. Г* Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. — Ленинград: Химия, 1982. — 136 с.
- [453] *Заикин В. Г Варламов А. В., Микая А. И. Простаков Н. С.* Основы масс-спектрометрии органических соединений. — Москва: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. — 286 с.
- [454] *Вульфсон Н. С. Заикин В. Г., Микая А. И.* Масс-спектрометрия органических соединений. — Москва: Химия, 1986. — 312 с.
- [455] *Полякова А. А. Хмельницкий Р А.* Масс-спектрометрия в органической химии. — Ленинград: Химия, 1972. — 368 с.
- [456] *Джонстон Р* Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. — Москва: Мир, 1975. — 238 с.
- [457] *Терентьев П. Б.* Масс-спектрометрия в органической химии. — Москва: Высшая школа, 1979. — 224 с.
- [458] *Заикин В. Г Микая А. И., Вдовин В. М.* Масс-спектрометрия малых циклов. — Москва: Наука, 1983. — 160 с.
- [459] *Зенкевич И. Г Иоффе Б. В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. — Ленинград: Химия, 1986. — 176 с.
- [460] *Вершинин В. И. Дерендяев Б. Г Лебедев К. С.* Компьютерная идентификация органических соединений. — Москва: ИКЦ «Академкнига», 2002. — 197 с.

- [461] *Зенкевич И. Г.* Аналитические параметры компонентов эфирных масел для их хроматографической и хромато-масс-спектрометрической идентификации. Кислородсодержащие производные моно- и сесквитерпеновых углеводородов. // *Растительные ресурсы*. 1997 — Т. 33, № 1. — С. 16–28.
- [462] *Demir C., Hindmarch P. Brereton R. G.* Deconvolution of a three-component co-eluting peak cluster in gas chromatography-mass spectrometry. / *Analyst*. — 2000. — Vol. 125. — Pp. 287–292.
- [463] *Lockwood G. B.* Techniques for gas chromatography of volatile terpenoids from a range of matrices. // *Journal of Chromatography A*. — 2001. Vol. 936. — Pp. 23–31.
- [464] *McAndrew B. A.* Sesquiterpenoids: the lost dimension of perfumery. // *Perfumer & Flavorist*. — 1992. Vol. 17, No. 4. Pp. 1–12.
- [465] *Jekel A. A., Vaessen H. A. M. G. Schothorst R. C.* Capillary gas-chromatographic method for determining non-derivatized sterols some results for duplicate 24 h diet samples collected in 1994. // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. — 1998. Vol. 360. Pp. 595–600.
- [466] *van der Doelen G. A., van den Berg K. J., Boon J. J., Shibayama N., de la Rie E. R., Genuit W. J. L.* Analysis of fresh triterpenoid resins and aged triterpenoid varnishes by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation (tandem) mass spectrometry. // *Journal of Chromatography A*. 1998. Vol. 809. — Pp. 21–37
- [467] *Gu J. Q., Wang Y. Franzblau S. G. Montenegro G., Timmermann B. N.* Dereplication of pentacyclic triterpenoids in plants by GC-EI/MS. // *Phytochemical Analysis*. 2006. — Vol. 17, No. 2. — Pp. 102–106.
- [468] *Masaoud M., Schmidt J., Adam G.* Sterols and triterpenoids from *Dracaena cinnabari*. // *Phytochemistry*. 1995. Vol. 38, No. 3. Pp. 795–796.
- [469] *Akihisa T., Yasukawa K., Oinuma H., Kasahara Y. Yamanouchi S., Takido M. Kumaki K., Tamura T.* Triterpene alcohols from the flowers of *Compositae* and their anti-inflammatory effects. // *Phytochemistry*. — 1996. — Vol. 43, No. 6. — Pp. 1255–1260.

- [470] *Pasanen A.-L., Yli-Pietilä K., Pasanen P. Kalliokoski P., Tarhanen J.* Ergosterol content in various fungal species and biocontaminated building materials. // *Applied and Environmental Microbiology*. 1999. — Vol. 65, No. 1. — Pp. 138–142.
- [471] *Skrzypek Z., Wysokińska H.* Sterols and triterpenes in cell culture of *Hyssopus officinalis* L. // *Zeitschrift für Naturforschung*. — 2003. Vol. 58c. — Pp. 308–312.
- [472] *Harvey D. J.* Vinyltrimethylsilyl ethers as derivatives for the characterization of steroids and cannabinoids by gas chromatography mass spectrometry. // *Biological Mass Spectrometry*. — 1980. — Vol. 7, No. 5. — Pp. 211–216.
- [473] *Christie W. W.* Gas Chromatography and Lipids a practical guide. — The Oily Press Ltd, Bridgwater, 1989. — 184 pp.
- [474] *Regert M., Langlois J., Colinart S.* Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures. // *Journal of Chromatography A*. — 2005. Vol. 1091, No. 1-2. — Pp. 124–136.
- [475] *Romanenko E. P. Tkachev A. V.* Identification by GC-MS of cymene isomers and 3,7,7-trimethylcyclohepta-1,3,5-triene in essential oils. // *Chemistry of Natural Compounds*. — 2006. Т. 42, № 6. — С. 699–701.
- [476] *Ралдугин В. А., Хан В. А., Дубовенко Ж. В., Пентегова В. А.* Схема группового разделения компонентов живиц хвойных. Терпеноиды живицы *Pinus cembra*. // *Химия природных соединений*. — 1976. — № 5. — С. 609–613.
- [477] *Asfaw N., Storesund H. J., Skattebøl L. Aasen A. J.* Coexistence of chrysanthenone, filifolone and (Z)-isogeranic acid in hydrodistillates. Artefacts! // *Phytochemistry*. — 2001. — Vol. 58. — Pp. 489–492.
- [478] *de Maño П.* Терпеноиды (перевод с английского). Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. — 253 с.
- [479] *Vocáč K. Samek Z. Herout V. Šorm F.* On Terpenes. CCXV Absolute configuration of artabsin. // *Collections of Czechoslovak Chemical Communications*. — 1972. Vol. 37, No. 4. Pp. 1346–1355.
- [480] *Connolly J. D., Hill R. A.* Dictionary of Terpenoids. — Chapman & Hall, 1991. — Vol. I-III. — 2156 pp.

- [481] Gill M. Pigments of fungi (*Macromycetes*). // *Natural Product Reports*. — 2003. — Vol. 20. — Pp. 615–639.
- [482] Тихонова Е. В., Атажанова Г. А., Ралдугин В. А., Багрянская И. Ю., Гатилов Ю. В., Шакиров М. М., Адекенов С. М. 2,12'-Бис-хамазуленил из эфирного масла *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak. // *Химия природных соединений*. — 2006. — № 3. — С. 246–247.
- [483] Matsubara Y, Morita M., Takekuma S., Nakano T, Yamamoto H., Nozoe T Oxidation of 4,6,8-trimethylazulene and guaiazulene with hydrogen peroxide in pyridine. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1991. — Vol. 64, No. 11. — Pp. 3497–3499.
- [484] Seo Y, Rho J. R., Geum N., Yoon J. B. Shin J. Isolation of guaianoid pigments from the gorgonian *Calicogorgia granulosa*. // *Journal of Natural Products*. — 1996. — Vol. 59, No. 10. — Pp. 985–986.
- [485] Verardo G., Pagani E., Geatti P, Martinuzzi P A thorough study of the surface wax of apple fruits. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. — 2003. — Vol. 376. — Pp. 659–667.
- [486] Casteel D. A. Peroxy natural products. *Natural Product Reports*. — 1992. — Vol. 9. — Pp. 289–312.
- [487] Casteel D. A. Peroxy natural products. // *Natural Product Reports*. — 1999. — Vol. 16. — Pp. 55–73.
- [488] Kiuchi F, Itano Y, Uchiyama N., Honda G., Tsubouchi A., Nakajima-Shimada J., Aoki T. Monoterpene hydroperoxides with trypanocidal activity from *Chenopodium ambrosioides*. // *Journal of Natural Products*. — 2002. — Vol. 65. — Pp. 509–512.
- [489] Cavalli J.-F., Tomi F, Bernardini A.-F, Casanova J. Combined analysis of the essential oil of *Chenopodium ambrosioides* by GC, GC-MS and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy: Quantitative determination of ascaridole, a heat-sensitive compound. // *Phytochemical Analysis*. — 2004. — Vol. 15. — Pp. 275–279.
- [490] Johnson M. A. Croteau R. Biosynthesis of ascaridole: iodide peroxidase-catalyzed synthesis of a monoterpene endoperoxide in soluble extracts of *Chenopodium ambrosioides* (American Wormseed) fruit. // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. — 1984. — No. 1. Pp. 254–66.

- [491] Vogel P Cossy J., Plumet J. Arjona O. Derivatives of 7-oxabicyclo[2.2.1]heptane in nature and as useful synthetic intermediates. Tetrahedron report number 510. // *Tetrahedron*. — 1999. Vol. 55. — Pp. 13521–13642.
- [492] Srinivasan R., Brown K. H., Ors J. A., White L. S. Adam W Organic Photochemistry with 6.7-eV Photons: Ascaridole. // *Journal of the American Chemical Society*. — 1979. — Vol. 101, No. 24. — Pp. 7424–7425.
- [493] Boyd J. D., Foote C. S. Imagawa D. K. Synthesis of 1,2:3,4-diepoxydes by catalyzed rearrangement of 1,4-endoperoxides. // *Journal of the American Chemical Society*. 1980. Vol. 102, No. 10. — Pp. 3641–3642.
- [494] Cornwell C. P Leach D. N., Wyllie S. G. Incorporation of Oxygen 18 into terpinen-4-ol from the H<sub>2</sub><sup>18</sup>O steam distillates of *Melaleuca alternifolia* (tea tree). // *Journal of Essential Oil Research*. — 1996. Vol. 7. — Pp. 613–620.
- [495] Guella G. Skropeta D. Mancini I., Pietra F Calenzanane sesquiterpenes from the red reaweed *Laurencia microcladia* from the Bay of Calenzana, Elba Island: acid-catalyzed stereospecific conversion of calenzanol into indene- and guaiazulene-type sesquiterpenes. // *Chemistry A European Journal*. 2003. Vol. 9. — Pp. 5770–5777
- [496] Takeda K. Stereospecific Cope-rearrangement of the germacrene-type sesquiterpenes. // *Tetrahedron*. 1974. — Vol. 30. — Pp. 1525–1534.
- [497] Sutherland J. K. Regio- and stereo-specificity in the cyclisation of medium ring 1,5-dienes. // *Tetrahedron*. — 1974. Vol. 30. — Pp. 1651–1660.
- [498] Rhoads S. J. Raulings N. R. A review of the Cope rearrangement. // *Organic Reactions (N.Y.)*. — 1975. — Vol. 22. — Pp. 1–252.
- [499] Hackl T., König W A. Muhle H. Isogermacrene A, a proposed intermediate in sesquiterpene biosynthesis. // *Phytochemistry*. — 2004. Vol. 65. — Pp. 2261–2275.
- [500] de Kraker J.-W Franssen M. C., de Groot A. Shibata T., Bouwmeester H. J. Germacrenes from fresh costus roots. // *Phytochemistry*. — 2001. — Vol. 58. — Pp. 481–487.

- [501] *Toyota M., Koyama H., Mizutani M., Asakawa Y* (-)-ent-Spathulenol isolated from liverworts is a artefact. // *Phytochemistry*. — 1996. Vol. 41, No. 5. — Pp. 1347–1350.
- [502] *Ткачѳв А. В.* Химия кариофиллена и родственных соединений. // *Химия природных соединений*. — 1987 — № 4. — С. 475–499.
- [503] *Collado I. G., Hanson J. R., Macias-Sánchez A. J.* Recent advances in the chemistry of caryophyllene. // *Natural Product Reports*. — 1998. Vol. 15. Pp. 187–204.
- [504] *Авдюкова Н. В., Ралдугин В. А., Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.* Образование нордистерпеноидов при аутоокислении дитерпеновых альдегидов. // *Химия природных соединений*. 1972. № 5. С. 653–654.
- [505] *Авдюкова Н. В., Шмидт Э. Н., Пентегова В. А.* Дегидроабитановые нордистерпеноиды. *Известия Сибирского отделения Академии наук СССР, серия химических наук*. 1973. — № 1. — С. 117–120.
- [506] *Bruche G., Dietrich A., Mosandl A.* Stereoisomeric flavour compounds. LXXI: Determination of the origin of aroma-active dihydrofuranones. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung A*. — 1995. — Vol. 201, No. 3. — Pp. 249–252.
- [507] *Kreis P., Braunsdorf R., Dietrich A., Hener U., Maas B., Mosandl A.* Enantioselective analysis of linalool scope and limitations. // *Progress in Flavour Precursor Studies: Analysis, Generation, Biotechnology* / Ed. by P. Schreier, P. Winterhalter. Allured Publishing Corporation, 1993. — Pp. 77–82.
- [508] *Basar S.* Phytochemical invstigations on *Boswellia* species. Comparative Studies on the Essential Oils, Pyrolysates and Boswellic Acids of *Boswellia carterii* Birdw. *Boswellia serrata* Roxb. *Boswellia frereana* Birdw., *Boswellia neglecta* S. Moore and *Boswellia rivae* Engl.: Ph.D. thesis / Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, Hamburg, Germany. — 2005.
- [509] *Staples C. A., Peterson D. R., Parkerton T. F., Adams W. J.* The environmental fate of phthalate esters: a literature review. // *Chemosphere*. — 1997. — Vol. 35. — Pp. 667–749.



- [510] *IUPAC, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry. A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds (Recommendations 1993).* / Ed. by R. Panico, W. H. Powell, J. Richer. — Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K., 1993. — 190 pp.
- [511] *Dutta P. C., Normén L.* Capillary column gas-liquid chromatographic separation of  $\Delta^5$ -unsaturated and saturated phytosterols. // *Journal of Chromatography A*. — 1998. — Vol. 816. — Pp. 177–184.
- [512] *Batta A. K., Salen G., Rapole K. R., Batta M. Batta P. Alberts D. Earnest D.* Highly simplified method for gas-liquid chromatographic quantitation of bile acids and sterols in human stool. // *Journal of Lipid Research*. — 1999. — Vol. 40. — Pp. 1148–1154.
- [513] *Kuźma L., Skrzypek Z. Wysokińska H.* Diterpenoids and triterpenoids in hairy roots of *Salvia sclarea*. // *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*. — 2006. — Vol. 84. — Pp. 171–179.
- [514] *Yang B. Koponen J., Tahvonen R. Kallio H.* Plant sterols in seeds of two species of *Vaccinium* (*V. myrtillus* and *V. vitis-idaea*) naturally distributed in Finland. // *European Food Research and Technology*. — 2003. — Vol. 216. — Pp. 34–38.
- [515] *Bauer S., Schulte E. Thier H.-P* Composition of the surface wax from tomatoes I. Identification of the components by GC/MS. // *European Food Research and Technology*. — 2004. — Vol. 219. — Pp. 223–228.
- [516] *Durant A. A., Dumont M.-J., Narine S. S.* In situ silylation for the multicomponent analysis of Canola oil by-products by gas chromatography – mass spectrometry. // *Analytica Chimica Acta*. 2006. — Vol. 559. — Pp. 227–233.
- [517] *Kelly R. W., Taylor P. L.* *tert*-Butyl dimethylsilyl ethers as derivatives for qualitative analysis of steroids and prostaglandins by gas phase methods. // *Analytical Chemistry*. — 1976. — Vol. 48, No. 3. — P 465.
- [518] *Venkatramesh M., Karunanandaa B. Sun B., Gunter C. A., Boddupalli S., Kishore G. M.* Expression of a *Streptomyces* 3-hydroxysteroid oxidase gene in oilseeds for converting phytosterols to phytosterols. // *Phytochemistry*. — 2003. — Vol. 62. — Pp. 39–46.
- [519] *Huizing H. J. Malingré T. M. Gadella T. W. J. Kliphuis E.* Chemotaxonomical investigations of the *Symphytum officinale* polyploid complex and *S. asperum* (*Boraginaceae*): phytosterols and triterpenoids. // *Plant Systematics and Evolution*. — 1983. — Vol. 143. — Pp. 285–292.

- [520] Kreis P, Dietrich A., Mosandl A. Chiral compounds of essential oils. Part XVIII. On the authenticity assessment of essential oil of *Rosmarinus officinalis* L. // *Pharmazie*. — 1994. — Vol. 49, No. 10. Pp. 761–765.
- [521] Ravid U., Putievsky E. Katzir L. Lewinsohn E., Dudai N. Identification of (1R)-(+)-verbenone in essential oils of *Rosmarinus officinalis* L. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 1997. — Vol. 12. — Pp. 109–112.
- [522] Herion P., Full G., Winterhalter P, Schreier P Enantiodifferentiation of isomeric vitispiranes. // *Phytochemical Analysis*. 1993. Vol. 4. — Pp. 235–239.
- [523] Reichert S., Wüst M., Beck T., Mosandl A. Stereoisomeric flavor compounds LXXXI: Dill ether and its cis-stereoisomers: Synthesis and enantioselective analysis. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1998. — Vol. 21, No. 3. Pp. 185–188.
- [524] König W A., Krüger A., Icheln D., Runge T. Enantiomeric composition of the chiral constituents of essential oils. Part 1: Monoterpene hydrocarbons. // *Journal of Hight Resolution Chromatography*. — 1992. — Vol. 15. — Pp. 184–189.
- [525] König W A. Krebber R. Evers P Bruhn G. Stereochemical analysis of constituents of essential oils and flavour compounds by enantioselective capillary gas chromatography. // *Journal of Hight Resolution Chromatography*. — 1990. — Vol. 13. — Pp. 328–332.
- [526] Kreis P., Mosandl A. Chiral compounds of essential oils. XI: Simultaneous stereoanalysis of *Lavandula* oil constituents. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 1992. Vol. 7 — Pp. 187–193.
- [527] Bouwmeester H. J. Davies J. A. R., Toxopeus H. Enantiomeric composition of carvone, limonene, and carveols in seeds of dill and annual and biennial caraway varieties. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 1995. — Vol. 43. — Pp. 3057–3064.
- [528] Mondello L., Catalfamo M. Dugo P Dugo G. Multidimensional capillary GC-GC for the analysis of real complex samples. Part II. Enantiomeric distribution of monoterpene hydrocarbons and monoterpene alcohols of cold-pressed and distilled lime oils. // *Journal of Microcolumn Separation*. — 1998. — Vol. 10. — Pp. 203–212.

- [529] König W. A. The direct resolution of enantiomeric drugs by chiral-phase gas-chromatography. // *Drug Stereochemistry. Analytical Methods and Pharmacology.* / Ed. by I. W. Wainer. — Marcel Dekker, Inc., 1993. — Pp. 107–137.
- [530] Blanch G. P., Nicholson G. J. Determination of the enantiomeric composition of limonene and limonene-1,2-epoxide in Lemon peel by multidimensional gas chromatography with flame-ionization detection and selected ion monitoring mass spectrometry. // *Journal of Chromatographic Science.* — 1998. — Vol. 36, No. 1. — Pp. 37–43.
- [531] Luan F., Hampel D., Mosandl A., Wust M. Enantioselective analysis of free and glycosidically bound monoterpenes polyols in *Vitis vinifera* L. Cvs. Morio Muscat and Muscat Ottonel: evidence for an oxidative monoterpen metabolism in grapes. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* — 2004. — Vol. 52. — Pp. 2036–2041.
- [532] Köpke T. Mosandl A. Stereoisomere Aromastoffe LIV 8-Mercaptop-menthan-3-on, Reinaestellung und chirospezifische Analyse der Stereoisomeren. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung A.* 1992. — Vol. 194. — Pp. 372–376.
- [533] Maas B., Dietrich A., Karl V., Kaunzinger A., Lehmann D., Köpke T. Mosandl A. *tert*-Butyldimethylsilyl-substituted cyclodextrin derivatives as versatile chiral stationary phases in capillary GC. // *Journal of Microcolumn Separation.* 1993. — Vol. 5. — Pp. 421–427.
- [534] Faber B., Dietrich A., Mosandl A. Chiral compounds of essential oils. Part XV Stereodifferentiation of characteristic compounds of *Mentha* species by multi-dimensionanl gas chromatography. // *Journal of Chromatography.* — 1994. — Vol. 666. — Pp. 161–165.
- [535] Neugebauer W. Schreier P. Identification and enantiodifferentiation of C<sub>13</sub>-norisoprenoid degradation products of glycosidically bound 3-hydroxy- $\alpha$ -ionol from stinging nettle (*Urtica dioica* L.). // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* — 1995. — Vol. 43, No. 6. — Pp. 1647–1653.
- [536] Dollman B., Full G., Schreier P., Winterhalter P., Güntert M., Sommer H. Synthesis and enantiodifferentiation of Riesling acetals. // *Phytochemical Analysis.* — 1995. — Vol. 6. — Pp. 106–111.

- [537] Full G., Winterhalter P., Schmidt G., Herion P., Schreier P. MDGC-MS: A powerful tool for enantioselective flavor analysis. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1993. Vol. 16. — Pp. 642–644.
- [538] Schmidt G., Full G., Winterhalter P., Schreier P. Synthesis and enantiodifferentiation of isomeric 3,5,6,8a-tetrahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2H-1-benzopyrans (Edulans I and II). // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 1995. — Vol. 43. — Pp. 185–188.
- [539] Schmidt G., Neugebauer W., Winterhalter P., Schreier P. Synthesis and enantiodifferentiation of isomeric 2,3,5,6,8,8a-hexahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-7H-1-benzopyran-7-ones (3,4-dihydro-3-oxoedulans). // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 1995. Vol. 43. Pp. 1898–1902.
- [540] Bartschat D., Kuntzsch C., Heil M., Schittigkeit A., Schumacher K., Mang M., Mosandl A., Kaiser R. Chiral compounds of essential oils XXI: (E,Z)-2,3-dihydrofarnesals-chirospecific analysis and structure elucidation of the stereoisomers. // *Phytochemical Analysis*. — 1997 Vol. 8, No. 4. Pp. 159–166.
- [541] Melching S., Bülow N., Wihstutz K., Jung S., König W. A. Natural occurrence of both enantiomers of cadina-3,5-diene and  $\delta$ -amorphene. // *Phytochemistry*. — 1997 Vol. 44, No. 7 — Pp. 1291–1296.
- [542] Schmidt C. O., Bouwmeester H. J., de Kraker J.-D., König W. A. Biosynthesis of (+)- and (–)-germacrene D in *Solidago canadensis*: Isolation and characterization of two enantioselective germacrene D synthases. // *Angewante Chemie, International Edition*. 1998. Vol. 37 — Pp. 1400–1402.
- [543] Sonwa M. M., König W. A. Chemical study of the essential oil of *Cyperus rotundus*. // *Phytochemistry*. — 2001. — Vol. 58. — Pp. 799–810.
- [544] König W. A., Rieck A., Fricke C., Melching S., Saritas Y., Hardt I. H. Enantiomeric composition of sesquiterpenes in essential oils. // «Flavours, Fragrances and Essential Oils». Proceedings of the 13th International Congress of Flavours, Fragrances and Essential Oils / Ed. by K.-H. C. Baser. Istanbul (Turkey): AREP Publ., Istanbul, 1995. — P. 169.
- [545] Melching S., Blume A., König W. A., Muhle H. Natural occurrence of  $\alpha$ - and  $\beta$ -microbiotene. // *Phytochemistry*. — 1998. — Vol. 48, No. 4. Pp. 661–664.

- [546] *Pietsch M., König W A.* Enantiomeric composition of the chiral constituents of essential oils. Part 3: Diterpene hydrocarbons. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1997 Vol. 20. — Pp. 257–260.
- [547] *Pietsch M., König W A.* Enantiomers of sesquiterpene and diterpene hydrocarbons in *Araucaria* species. // *Phytochemical Analysis*. — 2000. Vol. 11. — Pp. 99–105.
- [548] *Okawa H., Toshima H., Ohashi S., König W A., Kenmoku H., Sassa T.* Diversity of diterpene hydrocarbons in fungus *Phoma betae*. // *Tetrahedron Letters*. 2001. Vol. 42. — Pp. 2329–2332.
- [549] *Maas B., Dietrich A., Bartschat D., Mosandl A.* *tert*-Butyl-dimethylsilylated cyclodextrin versatile chiral stationary phases in capillary gas chromatography. // *Journal of Chromatographic Science*. — 1995. — Vol. 33. — Pp. 223–228.
- [550] *Dietrich C., Beuerle T., Withopf B., Schreier P., Brunerie P., Bicchi C., Schwab W.* Absolute configuration and conformation of 1,3-dioxanes from Cider. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 1997 Vol. 45, No. 8. — Pp. 3178–3182.
- [551] *Kajiwara T., Akakabe Y., Matsui K., Kodama K., Koga H., Nagakura T.* (+)-(3*S*,4*S*)-3-butyl-4-vinylcyclopentene in brown algae of the genus *Dictyopteris*. // *Phytochemistry*. 1997 Vol. 45, No. 3. — Pp. 529–532.
- [552] *Häring D., König T., Withopf B., Herderich M., Schreier P.* Enantiodifferentiation of  $\alpha$ -ketols in sherry by one- and two-dimensional HRGC techniques. // *Journal of High Resolution Chromatography*. 1997 Vol. 20, No. 7 — Pp. 351–354.
- [553] *Bernreuther A., Lander V., Huffer M., Schreier P.* Enantioselective analysis of dec-2-en-5-olide (massolactone) from natural sources by multidimensional capillary gas chromatography. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 1990. — Vol. 5. — Pp. 71–73.
- [554] *Bartschat D., Lehmann D., Dietrich A., Mosandl A., Kaiser R.* Chiral compounds of essential oils. XIX: 4-Methyl-5-decanolide: Chirospecific analysis, structure and properties of the stereoisomers. // *Phytochemical Analysis*. — 1995. Vol. 6. — Pp. 130–134.
- [555] *Näf R., Jaquier A., Boschung A., Lindström M.* The sherry-lactones and solerone: their identification in dried figs. // *Flavour and Fragrance Journal*. — 1995. — Vol. 10, No. 4. — Pp. 243–247.

- [556] Weber B., Maas B. Mosandl A. Stereoisomeric flavour compounds. LXXII: Stereoisomeric distribution of some chiral sulfur containing trace components of yellow passion fruits. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 1995. Vol. 43. — Pp. 2438–2441.
- [557] Weber B., Mosandl A. Stereoisomeric flavor compounds. Part 75. Synthesis and structure-function relationship of 3-(methylthio)butanal enantiomers. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. 1997 Vol. 204, No. 3. — Pp. 194–197
- [558] Bartschat D. Wust M. Mosandl A. Hanssum H. Stereoisomeric flavor compounds. Part 77 3-Butylhexahydrophthalides. Simultaneous enantioselective analysis, structure elucidation, and sensorial properties of the stereoisomers. // *Journal of High Resolution Chromatography*. — 1997 — Vol. 20, No. 5. — Pp. 251–256.
- [559] Bartschat D., Maas B., Smietana S., Mosandl A. Stereoisomeric flavour compounds LXXIII: 3-Butylphthalide: Chirospecific analysis, structure and properties of the enantiomers. // *Phytochemical Analysis*. — 1996. — Vol. 7 Pp. 131–135.
- [560] Bartschat D., Beck T Mosandl A. Stereoisomeric flavor compounds. 79. Simultaneous enantio- selective analysis of 3-butylphthalide and 3-butylhexahydro- phthalide stereoisomers in Celery, Celeriac, and Fennel. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 1997. Vol. 45, No. 12. — Pp. 4554–4557
- [561] Manzardo G. G. G., Kürsteiner-Laube S., Perrin D. Chirale Phthalid-Aromastoffe: (3a-7a)-cis-3-Butylhexahydrophthalid-Stereoisomere in Knollensellerie (*Apium graveolens* L. var. *rapaceum*). // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. — 1996. Vol. 203, No. 6. — Pp. 501–506.
- [562] Krajewski D. Neugebauer W Amajoyi I. K., Schreier P., Bicchi C. Enantiodifferentiation of solerol isomers in dried figs and dates. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. — 1995. — Vol. 201, No. 4. — Pp. 378–380.
- [563] Bartschat D., Mosandl A. Stereoisomeric flavour compounds LXXIV: 2-phenyl propanol, 2-phenylpropanal, 2-phenylpropanal dimethyl acetal: structure elucidation and structure-function relationship. // *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. — 1996. — Vol. 202. — Pp. 266–269.

Научное издание

**А.В. Ткачёв**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ  
ВЕЩЕСТВ РАСТЕНИЙ**

Подписано в печать 04.08.08. Формат бумаги 70х108/16  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 60,5. Тираж 400 экз.  
Заказ № 417

Отпечатано в ЗАО ИПП «Офсет»  
630117, Новосибирск, ул. Арбузова, 4а  
тел./факс: (383) 332-82-32

