

УДК 547.913:543

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ (MENTHA PIPERITA) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В. А. ЗАМУРЕЕНКО, Н. А. КЛЮЕВ, Л. Б. ДМИТРИЕВ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Интерес к детальному изучению эфирного масла мяты перечной (*Mentha piperita*) весьма высок. Он продиктован прежде всего высокой парфюмерной ценностью этого продукта, а также широким применением его в медицинской практике как болеутоляющего средства при заболеваниях желудочно-кишечного тракта и желчных путей, для ингаляций и т. д. В статье [5] приводится более 100 ссылок на работы с этим объектом, в частности наиболее поздние из них [6,7] выполнены с привлечением метода хромато-масс-спектрометрии.

Эфирное масло мяты перечной выделяется из целых подвяленных растений или сухих листьев, скошенных в период 50 %-ного или полного цветения, а также во время отцветания. В СССР это растение в основном культивируется на Украине, в Молдавии, Белоруссии и Краснодарском крае. Хотя, как уже было сказано выше, состав эфирного масла мяты достаточно хорошо изучен, однако он качественно и количественно меняется в очень широких пределах в зависимости от климатических и других условий выращивания. Используемые в настоящее время методы анализа эфирного масла (содержание ментола и некоторые физико-химические характеристики) не позволяют в полной мере судить об этих изменениях.

Как мы показали ранее [1], метод хромато-масс-спектрометрии является наиболее экспрессивным и эффективным при изучении строения и состава сложных смесей природного происхождения при наличии разработанной методики анализа. Мята перечная представляла для нас интерес прежде всего в связи с дальнейшим совершенствованием методики анализа эфирных масел. По литературным источникам [5], в ее составе можно было ожидать наличие очень близких по структуре соединений — изомеров ментола. Интересно было выяснить вопрос, удовлетворяет ли разработанная нами методика [1] решению столь сложной аналитической задачи?

Для предварительной оценки группового состава эфирного масла мяты перечной бы-

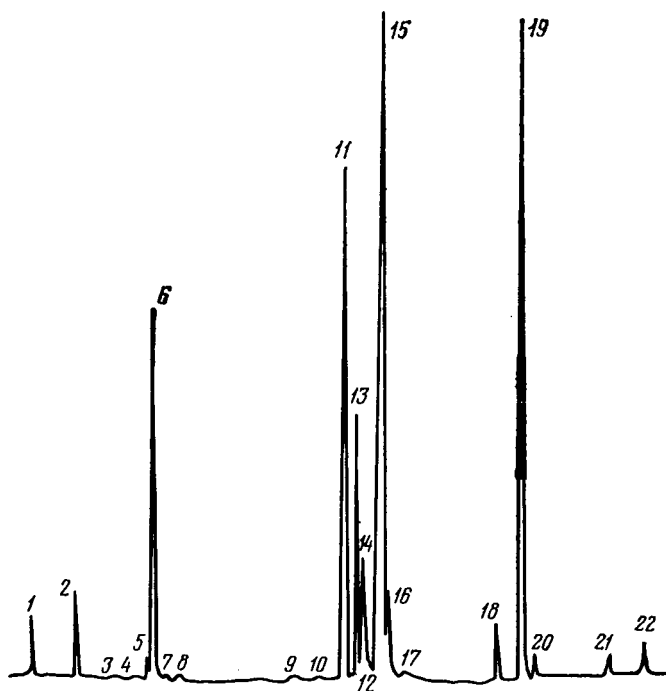
ли получены общие физико-химические характеристики. Данные элементарного анализа показали содержание Н — 12,0%; С — 76,4; О — 11,6%, что отвечает брутто формуле $C_{10}H_{19}O_{1,1}$. Более детальная информация об элементном составе была получена по пикам молекулярных ионов (M^+), терпеновых и сесквитерпеновых производных при использовании масс-спектров высокого разрешения¹: m/e 134,1103 соответствует брутто формуле $C_{10}H_{14}$ (134,1095), m/e 136,1252 — $C_{10}H_{16}$ (136,1252), m/e 152,1208 — $C_{10}H_{16}O$ (152,1201), m/e 154,1379 — $C_{10}H_{18}O$ (154,1357), m/e 204,1874 — $C_{15}H_{24}$ (204,1878). Длительная экспозиция при снятии масс-спектра высокого разрешения позволила получить дополнительные данные для M^+ малой интенсивности: m/e 156,1516 — $C_{10}H_{20}O$ (156,1514) и m/e 198,1610 — $C_{12}H_{22}O_2$ (198,1620).

В ИК спектре исследуемого эфирного масла наблюдались полосы поглощения в области 3640 и 3500 cm^{-1} , относящиеся соответственно к валентным колебаниям свободных и связанных ОН-групп. Полосы поглощения при 1720 и 1740 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями С=О групп, а при 1250 cm^{-1} — колебаниями ацетатной группировки. Ряд полос в ИК спектре — 2860, 28880, 2940, 2970 cm^{-1} , а также 1370, 1390, 1470 cm^{-1} характеризует колебания С—Н связей метильных и метиленовых групп соединений, входящих в состав эфирного масла.

Полученные данные позволили значительно сузить круг предполагаемых типов соединений в исследуемой смеси, что дало возможность предположить наличие в составе эфирного масла в основном углеводородов ($C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$), спиртов ($C_{10}H_{18}O$), карбонильных соединений ($C_{10}H_{16}O$) и ацетатов ($C_{12}H_{22}O_2$) терпенового и сесквитерпенового ряда.

В дальнейшем был проведен хромато-масс-спектрометрический анализ. Первоначально нами предпринимались попытки проанализировать смеси с применением набивных хроматографических колонок (жидкие фазы: OV-1, OV-17, OV-225), и было достигнуто хорошее разделение большинства хроматографических пиков. Однако эффективность этих колонок в области пиков 12—16 (рисунок) оказалась недостаточной и

¹ Массовые числа в скобках отвечают рассчитанной массе данного состава.



удовлетворительного разделения получить не удалось. Аналогичный результат наблюдался в работе [7]. Кроме того, анализ масс-спектров, полученных при использовании набивных колонок, показал, что ряд хроматографических пиков в этой области соответствует нескольким компонентам. Например, в масс-спектре пика, соответствующего в основном изоментону (ММ 154), были обнаружены сигналы ионов с m/e 150, 108, характерные для ментофурана.

Применение капиллярной колонки с жидкой фазой SE-54 позволило получить масс-спектры индивидуальных соединений (рисунок), исключая пик 15, где разделение было неполным.

Интерпретация масс-спектров проводилась путем их сопоставления с известными масс-спектрами, опубликованными в каталоге [3] и в работах [7, 8], а также с масс-спектрами индивидуальных соединений. Методика хромато-масс-спектрометрического анализа изложена нами ранее [1].

Результаты идентификации соединений, входящих в состав эфирного масла мяты перечной, приведены в табл. 1. Полученные нами масс-спектры имели хорошую воспроизводимость и не противоречили литературным данным. Только при интерпретации хроматографического пика 15 мы нашли некоторые аномалии в области молекулярных ионов. Масс-спектр этого соединения в пределах ошибки измерения совпадал с опубликованным в каталоге [3] спектром ментола. Однако интенсивность молекулярных ионов (m/e 156⁺) была весьма низкой, а в отдельных случаях они вообще не были зарегистрированы. В то же время в масс-спектрах присутствовали ионы с m/e 154, соответствующие молекулярным ионам кетонов терпенового ряда. Рассматривая фрагментаци-

Таблица 1

Качественный и количественный* состав эфирного масла мяты перечной

Порядковый номер соединения на хроматограмме	Соединение	Молекулярная масса, г	Время удерживания, мин	Содержание, %
1	α -Пинен	136	1,4	2,3
2	β -Пинен	136	1,8	4,0
3	Мирцен	136	2,1	0,1
4	Фелландрен	136	2,4	0,2
5	Лимонен	136	2,5	1,3
6	1,8-Цинеол	154	2,6	13,9
7	p-Цимол	134	2,7	0,3
8	γ -терпинен	136	3,1	0,2
9	Строение не установлено	—	4,2	0,8
10	Транс-сабинен гидрат	154	4,6	0,2
11	Ментон	154	5,1	20,2
12	Ментофуран	150	5,2	0,3
13	Изоментон	154	5,3	10,0
14	Неоментол	156	5,4	3,8
15	Ментол	156	5,8	28,5
16	Изоментол	156	5,9	1,9
17	Пиперитон	152	6,1	0,1
18	Неоментол ацетат	198	8,1	1,5
19	Ментол ацетат	198	8,6	8,3
20	Изоментол ацетат	198	8,9	0,7
21	Сесквитерпен	204	10,6	0,6
22	β -Кариофилен	204	11,6	0,8

* Процентное содержание дано с учетом коэффициентов чувствительности [2].

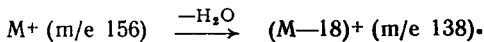
**Масс-спектры индивидуальных соединений,
необходимых для интерпретации хроматографического пика 15**

Ментол (А*):	154 (0,18), 139 (2), 138 (16), 124 (2), 123 (23), 113 (1), 112 (2), 111 (7), 110 (5), 109 (10), 99 (3), 97 (4), 95 (60), 94 (5), 93 (7), 91 (2), 86 (5), 85 (8), 84 (3), 83 (13), 82 (35), 81 (77), 80 (11), 79 (3), 77 (3), 73 (1), 72 (5), 71 (100), 70 (11), 69 (32), 68 (14), 67 (32), 59 (2), 58 (3), 57 (29), 56 (22), 55 (48), 54 (4), 53 (9), 45 (2), 43 (2), 42 (10), 41 (66).
Ментол (В):	156 (0,19), 139 (3), 138 (20), 124 (3), 123 (28), 113 (1), 112 (2), 111 (2), 110 (5), 109 (10), 99 (4), 97 (5), 96 (26), 95 (65), 94 (4), 93 (3), 91 (2), 96 (4), 85 (9), 84 (4), 83 (14), 82 (34), 81 (70), 80 (8), 79 (3), 77 (2), 73 (1), 72 (5), 71 (100), 70 (12), 69 (31), 68 (13), 67 (25), 59 (1), 58 (3), 57 (27), 56 (20), 55 (43), 54 (4), 53 (7), 45 (3), 43 (33), 42 (7), 41 (44).
Неоментол (В):	156 (0,35), 138 (23)**, 123 (17), 109 (8), 96 (19), 95 (54), 85 (7), 83 (8), 82 (25), 81 (42), 71 (100), 70 (10), 69 (26), 68 (12), 68 (18), 57 (21), 56 (17), 55 (35), 43 (30), 41 (36).
Неоментол (А):	138 (19), 123 (15), 109 (9), 96 (19), 95 (55), 85 (8), 83 (10), 82 (26), 81 (44), 80 (6), 71 (100), 70 (12), 69 (33), 68 (11), 67 (22), 57 (32), 56 (26), 55 (44), 53 (7), 43 (41), 41 (60).
Ментон (А):	154 (21), 139 (31), 112 (100), 111 (24), 98 (9), 97 (28), 95 (19), 84 (21), 83 (24), 81 (6), 71 (7), 70 (34), 69 (79), 68 (6), 67 (8), 57 (12), 56 (38), 55 (62), 43 (42), 42 (22), 41 (90).

* (А) — получено нами; (В) из работы [8].

** В масс-спектрах неоментола и ментона приведены пики, интенсивность которых превышает 5% максимального.

онные процессы в анализируемом масс-спектре, мы нашли, что наиболее характерные ионы должны быть интерпретированы на основе отнесения соединения к классу спиртов. Образование осколочного иона с m/e 138 происходит при потере молекулы воды из M^+ спирта:



Дальнейшая фрагментация этого иона приводит к интенсивным пикам с m/e 71, 81, 95, что находится в соответствии со схемами фрагментации, предлагаемыми для ментолов [8]. С другой стороны, в данном случае пики ионов, относящиеся к фрагментации кетонов [4], не имеют значительной интенсивности. Например, у осколочного иона с m/e 139 ($M-15$)⁺ интенсивность 2%, а у иона с m/e 112 — 3% от максимального пика иона в масс-спектре. Для ментона названные ионы имеют интенсивность соответственно 40 и 100%. На основании масс-спектральных данных соединение 15 должно быть отнесено к ментолу (табл. 2).

Дополнительно, чтобы устранить некоторую неопределенность в интерпретации этого соединения, указанный хроматографический пик 15 был выделен на препаративном хроматографе в чистом виде. В его ИК спектре имелась полоса поглощения при 3640 см^{-1} , показывающая наличие ОН-группы, а также ряд полос поглощения, относящихся к колебаниям метильных и метиленовых групп. Полоса колебаний карбонильной группы отсутствовала.

Мы считаем целесообразным привести в данной статье полные масс-спектры ментола, выделенного нами из смеси, в сравнении с масс-спектрами этого соединения, взятыми

из литературы [8], а также спектры неоментола и ментона (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что даже такие близкие по структуре соединения, как стереоизомеры ментол и неоментол, могут быть надежно идентифицированы на основании результатов хромато-масс-спектрометрического метода анализа при сравнении получаемых масс-спектров с литературными данными. Идентификация осуществима даже в том случае, когда масс-спектр «загрязнен» небольшими количествами примесей в хроматографическом пике.

Количественный анализ, выходящих из хроматографической колонки соединений осуществлялся с выхода пламенно-ионизационного детектора с помощью интегратора. Коэффициенты чувствительности определялись так же, как в работе [2].

Таким образом, нами идентифицировано в эфирном масле мяты перечной 20 соединений, в числе которых имеются углеводороды, спирты, кетоны и ацетаты терпенового ряда и сесквитерпеновый углеводород — β -карнофилен. Идентифицированные соединения составляют 98,6%.

Экспериментальная часть

Эфирное масло выделялось отгонкой с паром из целого растения в период 50%-ного созревания. Выход 1,5%.

ИК спектр был получен на приборе UR-20 в хлороформе.

Препаративное выделение хроматографического пика 15 проведено на модернизированном хроматографе Цвет-1. Длина колонки 1,2 м, диаметр 15 мм, НФ-силикон SE-30, нанесенный в количестве 10% на хроматон NWHMDS с величиной зерен 0,3—0,2 мм.

Температура термостата 150°, испарителя 200°, скорость газа носителя (N₂) — 100 мл/мин. Детектор ПИД, величина дозы — 30 мкл.

Масс-спектрометрическое исследование проведено на приборе МАТ-311«А» фирмы "Varian". Условия съемки стандартные: ускоряющее напряжение 3 кВ, энергия ионизирующих электронов 70 эв, ток эмиссии катода 300 мкА. Масс-спектры высокого раз-

решения получены в тех же условиях на приборе "Jeol" марки "JMS-01-SG2.

Хроматографирование образца в условиях масс-спектрометрической съемки проводилось на хроматографе "Varian 3700" с использованием стеклянной капиллярной колонки длиной 20 м с НФ SE-54. Начальная температура колонки 50°, конечная 225 °С. Скорость программирования 5°/мин, скорость газа носителя (He) — 2 мл/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Замуреенко В. А., Ключев Н. А., Дмитриев Л. Б., Грандберг И. И. Хромато-масс-спектрометрический метод идентификации компонентов эфирных масел (на примере герани розовой). — Изв. ТСХА, 1979, вып. 1, с. 156—162. — 2. Ключев Н. А., Дмитриев Л. Б., Эсванджия Г. А., Грандберг И. И. Исследование строения и состава компонентов эфирного масла из *Helianthemum calchareum*. Докл. ТСХА, 1977, вып. 233, с. 138—144. — 3. Atlas of mass spectral data. Edit. Steuhageu E. e. a. N.-Y., L., Sydney, Toronto, 1969. — 4. Enzell C. R., Appleton R. A., Wahlberg I. — Biochemical applications of mass-spectrometry. Chap. 13. Edit. G. R. Waller. N.-Y., L., Sidney, Toronto. 1972. — 5. Hasada Y. — Analysis of essential oils by gas chromatography and mass-spectrometry. N.-Y., L., 1976. — 6. Nagasawa T., Umemoto K., Tsuneya T., Shiga M. — Nippon nokei Kagaku Kaishi, 1975, vol. 49 (4), p. 217. — 7. Оно Y., Декки M., Тапакэ S. — Bunseki Kagaku, 1975, vol. 24 (7), p. 589—593. — 8. Thomas A. F., Willhalm B. — Mass Spectra and organic analysis. Part VII. The mass spectra of the menthols, carvomenthols, their acetates and related alcohols. J.C.S., 1966, N3, p. 219—227.

SUMMARY

Essential oils of *mentha piperita* were analysed by means of chromato-mass-spectroscopy. As a result 22 compounds of terpene series are identified.