

УДК 547.913+543.51

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНОГО МАСЛА НЕПЕТЫ ЛИМОННОЙ (*NERETA CATARIA VAR CITRIODORA BALB.*)

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

(Кафедра органической химии)

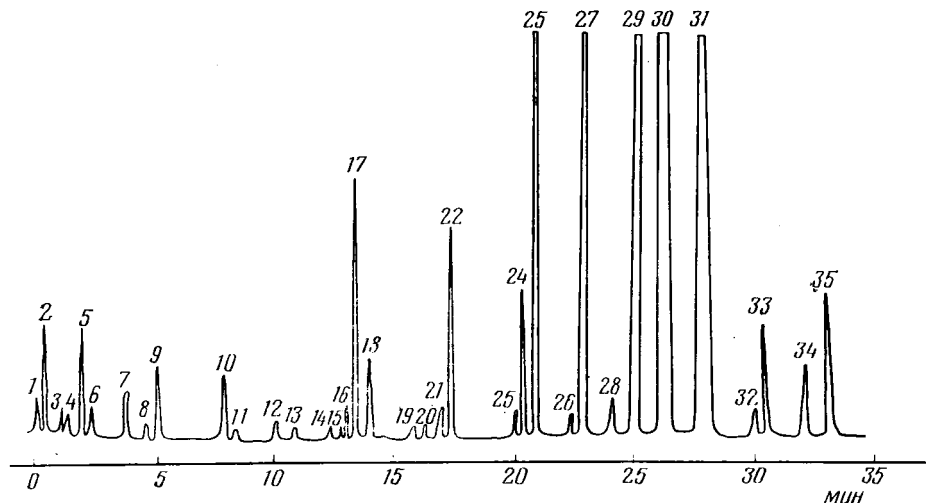
Состав эфирного масла некоторых видов *Nereta* изучался ранее: *N. ciliaris* [7], *N. transcaucasica* [4], *Schizonepeta tenuifolia* [6], *N. madrantha* [1], *N. hindostana* [9], *N. cataria* [11], *N. citriodora* и *N. musini* [12]. Отмечено, что эфирные масла некоторых видов непеты обладают неприятным запахом [4]. Исследуемое нами масло непеты лимонной имеет хорошую органолептическую оценку (4,2 балла) и может быть использовано в парфюмерии.

Образец эфирного масла непеты получен с Сухумской опытной станции эфиромасличных культур. При изучении его состава мы использовали метод хромато-масс-спектрометрии [2, 3]. Для предварительной оценки группового состава эфирного масла были получены общие физико-химические характеристики. По данным элементного анализа, содержание С равно 76,37%, Н — 11,36%; О — 12,27%. Более детальная информация об элементном составе получена из анализа масс-спектра высокого разрешения. Были зарегистрированы синглетные пики следующих молеку-

лярных ионов (M^+): m/z 126, 1054, что соответствует брутто-формуле $C_8H_{14}O$ (126, 1044)¹; m/z 136, 1254 — $C_{10}H_{16}$ (136, 1252); m/z 140, 1197 — $C_9H_{16}O$ (140, 1201); m/z 148, 0924 — $C_{10}H_{12}O$ (148, 0888); m/z 152, 1265 — $C_{10}H_{16}O$ (152, 1201); m/z 154, 1444 — $C_{10}H_{18}O$ (154, 1357); m/z 156, 1569 — $C_{10}H_{20}O$ (156, 1514); m/z 166, 1027 — $C_{10}H_{14}O_2$ (166, 0993); m/z 178, 1050 — $C_{11}H_{14}O_2$ (178, 0993). Пик иона с m/z 204 малоинтенсивен в масс-спектре высокого разрешения, однако его брутто-состав $C_{15}H_{24}$ можно получить из характерного для сесквитерпенов пика иона с m/z 161, 1377, имеющего состав $C_{12}H_{17}$ (161.1330), что соответствует потере C_3H_7 группы из M^+ сесквитерпенов.

В ИК-спектре эфирного масла непеты лимонной отмечаются следующие полосы поглощения (cm^{-1}): 3400 (широкая, с.), отнесенная к колебаниям связанной ОН группы; полосы при 2980, 2940, 2885, кото-

¹ Массовые числа в скобках отвечают рассчитанной массе данного состава.



Хроматограмма эфирного масла непеты лимонной.

рые характеризуют νCH_3 и νCH_2 групп; при 1730, 1685, определяющие наличие $\text{C}=\text{O}$ групп (характерны для альдегидов); при 1610, 1590 (сл.) — колебания кольца ароматических углеводородов; полоса при 1660, характеризующая $\nu\text{C}=\text{C}$ двойных связей. Поглощение в области 1455 и 1390 см^{-1} обусловлено $\delta\text{C}-\text{H}$ связи метильных и метиленовых групп, а в области 1000—1020 — неплюскими $\delta\text{C}-\text{H}$ при двойной связи.

В УФ-спектре определены максимумы поглощения в области 210 и 238 нм, что характерно преимущественно для моноалкенов и спиртов.

Эти данные позволяют предположить, что в исследуемом масле содержатся углеводороды, спирты, карбонильные соединения терпенового и сесквитерпенового рядов, возможно также наличие небольших количеств ароматических соединений.

Детальная информация о компонентном составе изучаемого эфирного масла получена на основании результатов хромато-масс-спектрометрии (рисунок). Детектирование выходящих из хроматографической колонки соединений осуществлялось при непрерывной съемке масс-спектров. Цифры у хроматографических пиков указывают порядковый номер компонента. Интерпретация масс-спектров соединений, входящих в состав эфирного масла, проводилась путем сопоставления данных с известными спектрами, приведенными в каталогах [5, 10] и в ряде работ [11, 8, 13], а также в отдельных случаях с масс-спектрами стандартов. Нами также учитывались особенности фрагментации рассматриваемых соединений. Методика обработки масс-спектров изложена ранее [2, 3]. Для фиксирования M^+ низкой интенсивности нами применялась низковольтная масс-спектрометрия (энергия ионизирующих электронов 16 эВ). Для идентификации предполагаемого непеталактона и сравнения его характеристик с опубликованными [11] получен масс-спектр при энергии ионизирующих электронов 20 эВ.

В таблице представлены данные идентификации компонентов эфирного масла. Установлено 25 соединений с общим содержанием 98,5%. Восемь пиков идентифицировано нами предположительно, поскольку их масс-спектры не описаны в литературе. В этом случае нами учитывались брутто-состав M^+ , полученный из масс-спектра высокого разрешения, и характер фрагментации на первых стадиях распада M^+ . Такой подход позволяет достаточно надежно отнести эти компоненты к спиртам и альдегидам терпенового ряда. Таким образом, в состав изученного эфирного масла входят следующие основные классы соединений: монотерпены — 1,1%, монотерпеновые спирты — 71,2, монотерпеновые альдегиды — 19,3, сесквитерпены — 2,5%. Дополнительно было обнаружено еще 23 компонента, общее содержание которых составляет 0,3%. На хроматограмме они не обозначены. Мы считаем, что проводить идентификацию этих компонентов практически нецелесообразно.

Идентификация состава и количественный выход компонентов эфирного масла непеты лимонной

Порядковый номер соединения на хроматограмме	Соединение	Молекулярная масса	Время удерживания, мин	Содержание компонента, %
1	Строение не установлено	—	0,4	0,2
2	Муравьиная кислота	46	0,5	0,5
3	Октадиен-2,4-аль	124	0,9	*
4	α -Пинен	136	1,2	*
5	β -Пинен	136	2,1	0,5
6	Сабинен	136	2,3	0,1
7	Лимонен	136	3,8	0,1
8	β -Оцимен-х	136	4,7	*
9	β -Оцимен-у	136	5,2	0,3
10	2-Метилгептен-2-он-6	126	7,8	0,3
11	Строение не установлено	140	8,4	*
12	Монотерпеновый альдегид	152	10,5	*
13	Строение не установлено	150	11,0	*
14	Октен-1-ол-3	99	12,3	*
15	Монотерпеновый альдегид	152	12,8	*
16	То же	152	13,0	0,1
17	Цитронеллаль	154	14,1	0,4
18	Монотерпеновый альдегид	152	14,1	0,4
19	То же	152	16,0	*
20	Линалоол	154	16,4	*
21	Монотерпеновый альдегид	152	17,1	0,1
22	Кариофиллен	204	17,5	2,4
23	Хумулен	204	20,4	0,1
24	Метилхавикол	148	20,6	1,7
25	β -Цитраль	152	21,1	7,0
26	Метиловый эфир гераниола	168	22,5	0,1
27	α -Цитраль	152	23,1	9,0
28	Монотерпеновый спирт	154	24,2	0,2
29	Цитронеллол	156	24,9	15,8
30	Нерол	154	26,2	27,5
31	Гераниол	154	28,0	27,5
32	Изомер кариофиллена эпоксида	220	31,2	0,1
33	То же	220	31,5	0,8
34	Непеталактон	166	32,8	0,6
35	Метилэвгенол	178	33,4	1,3

* Содержание 0,01 ÷ 0,1 %.

Несколько неожиданным является присутствие в исследованном образце фенольных соединений — метиловых эфиров хавикола (пик 24) и эвгенола (пик 35). Ранее ни в одной из опубликованных работ не сообщалось о присутствии соединений этого класса в эфирном масле непеты.

Сопоставление результатов проведенного анализа с результатами исследований других видов непеты показало, что наиболее близким по составу эфирного масла является *N. citriodora* [12], у которой основными компонентами масла также являются спирты и альдегиды терпенового ряда.

При расчете элементного состава эфирного масла непеты лимонной по данным таблицы содержание С равно 77,9%, Н — 11,6, О — 10,5%, что совпадает с результатами элементного анализа.

Экспериментальная часть

Эфирное масло было выделено методом перегонки с паром, выход масла 0,8% на

абсолютно сухую массу. УФ-спектр снят на приборе EPS-3Т фирмы «Хитачи». ИК-спектр — на приборе UR-20. Образец анализировался в виде жидкой пленки. Масс-спектр высокого разрешения получен на приборе IMS-01SG-2 фирмы «Джеол». Условия съемки: ионизирующее напряжение — 75 эВ, температура источника ионов — 110 °С. Хромато-масс-спектрометрическая работа проводилась на приборе MAT-311А фирмы «Вариан». Условия съемки стандартные: ионизирующее напряжение — 70 эВ, ток эмиссии катода — 300 мкА. При хроматографировании образца в условиях масс-спектрометрической съемки использовали стеклянную капиллярную колонку длиной 20 м с НФ Carbowax-20М. Начальная температура колонки — 60, конечная — 180 °С, программирование температуры — со скоростью 3° в 1 мин. Скорость газа носителя (He) — 2 мл/мин. Площадь хроматографических пиков определяли по полному ионному току с использованием электронного интегратора И-02.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гатанова В. Ц., Максимова Л. А. Предварительное физико-химическое изучение эфирного масла *Nepeta madragantha*. — Успехи изуч. лекарств. раст. Сибири. Матер. межвузовск. науч. конф., 1973, с. 37—38. — 2. 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. — 3. Замуреенко В. А., Ключев Н. А., Дмитриев Л. Б., Грандберг И. И. Разработка хромато-масс-спектрометрич. метода анализа эфирных масел. — IV Всесоюз. конф. по аналит. химии органич. соедин. М., 7—9 янв. 1980 г. Тез. докл. М.: Наука, с. 42—43. — 4. Мишурова С. С., Шихиев А. Ш. О монотерпеновой части эфирного масла *Nepeta transcaucasica*. — ХПС, 1977, № 6, с. 865—866. — 5. Atlas of mass spectral data. Edit. Stenhagen E., Abrahamsson S.,

McLafferty F. W. — N. Y., Ld., Sydney, Toronto, 1969. — 6. Fujita S., Fijita Y. — Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kioho, 1974, vol. 25 (4), p. 216—220. — 7. Gupta A. S., Sinha G. K., Baslas R. K. — Indian Perfum, 1976, vol. 20 (1-B), p. 139—142. — 8. Hashizime T., Sakata I., — Agric. biol. chem., 1970, vol. 34 (4), p. 638—640. — 9. Nigam S. S., Nigam K. C. Riechst. Aromen. Koerperpfligem, 1972, vol. 22 (8), p. 265, 266, 268. — 10. Registry of mass spectral data. Edit. Stenhagen E., Abrahamson S., McLafferty F. W. N. Y., Ld., Sydney, Toronto, 1974. — 11. Regnier F. E., Eisenbraun E. J., Waller G. R. — Phytochem., 1967, vol. 6 (9), p. 1271—1280. — 12. Regnier F. E., Waller G. R., Eisenbraun E. J. — Phytochem., 1967, vol. 6 (9), p. 1281—1289. — 13. Schreiber P., Drawert F., Junker A. — J. Agric. Food Chem., 1976, vol. 24 (2), p. 331—336.

Статья поступила 22 апреля 1980 г.

SUMMARY

Essential oil of *Nepeta cataria* var *citriodora* Balb. was analysed by chromatomass-spectrometry technique, 35 compounds being identified. The main components of the oil are α -citral (9.06), β -citral (7.0), citronellol (15.8), nerol (28.0) and geraniol (27.5).