

УДК 543.429.23:581.19:582.475.2

Е. Д. Скаковский, кандидат химических наук, доцент (ИФОХ НАН Беларуси);

С. А. Ламоткин, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);

Л. Ю. Тычинская, кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);

О. А. Молчанова, старший научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);

С. В. Матвейчук, старший научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);

Ю. М. Сорокина, старший научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси)

ЯМР АНАЛИЗ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЕЛИ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ИСПАРЕНИЯ

Методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C проведен сравнительный анализ состава эфирного масла ели в процессе его испарения на воздухе в течение 12 недель. Идентифицированы и количественно определены 12 основных компонентов эфирного масла. Установлено, что изменение состава эфирного масла в условиях эксперимента отражается в количественном содержании компонентов и обусловлено главным образом испарением легколетучих соединений. Незначительно проявляются в новых продуктах окислительные и полимеризационные процессы.

Comparative analysis of the composition of essential oil of fir during its evaporation in air for 12 weeks by method of NMR ^1H and ^{13}C was carried out. 12 major essential oil components were identified and quantified. It was found that the compositional change of essential oil is reflected experimentally in the quantitative content of components, and caused mainly by evaporation of highly volatile compounds. The oxidation and polymerization processes in new products approve themselves slightly.

Введение. Эфирное масло ели стимулирует иммунитет, расслабляет, помогает справиться с нервозностью, быстрее восстанавливать здоровье после болезни и благодаря высокому содержанию борнилацетата, еловое эфирное масло обладает значительной антимикробной активностью, особенно в отношении стафилококка.

В процессе хранения возможно изменение свойств эфирного масла, обусловленное действием света и кислорода, поскольку его компоненты легко вступают в реакции окисления, изомеризации и полимеризации. Кроме того, из-за различной летучести компонентов должно изменяться количественное содержание их в смеси.

В настоящее время для контроля состава и качества эфирных масел преимущественно используются хроматографические методы [1, 2]. Несмотря на их универсальность, для получения достоверных результатов при анализе сложных смесей необходимо использовать колонки с различными наполнителями и иметь в наличии индивидуальные компоненты анализируемых смесей, что увеличивает время анализа.

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в этом плане имеет значительные преимущества. Современные спектрометры обладают высокой чувствительностью, позволяют анализировать сложные составы на разных ядрах за достаточно небольшой промежуток времени, давая достоверные результаты [3].

Цель настоящей работы – сравнительный анализ состава эфирного масла ели в процессе его испарения методом ЯМР.

Основная часть. Образцы хвои отбирали в осенне-зимние месяцы с елей, произрастающих в районе г. Минска. В этот период выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [4].

Отобранную хвою отделяли от стволиков, измельчали до размера ~ 5 мм и методом гидродистилляции отгоняли эфирное масло, которое затем сушили при помощи хлористого кальция. Полученное эфирное масло в количестве 15 г заливали в химический стакан емкостью 100 мл и диаметром 40 мм.

Открытый стакан в течение 12 недель выдерживался при температуре $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$. Через определенные промежутки времени из стакана отбирали пробу в количестве 0,03 г и растворяли в 0,5 мл дейтерохлороформа для анализа методом ЯМР-спектроскопии. Перед проведением анализа стакан с эфирным маслом взвешивали.

Спектры ЯМР записывали в количественном режиме на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочей частотой 500 и 126 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Запись проводили при температуре 293 К, в качестве внутреннего стандарта в ^1H спектрах использовали сигнал CHCl_3 ($\delta = 7,27$ м. д.), ^{13}C – сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.).

Для отнесения сигналов в спектрах использовали методики корреляционной спектроскопии COSY-45, NOESY, HSQC и HMBC. Все экспериментальные данные получены и обработаны с использованием пакета программ XWIN-NMR 3.5.

Таблица 1

Химические сдвиги ^1H (δ , м. д.) компонентов эфирных масел хвои ели обыкновенной

Соединение	Номер атома углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	–	7,13	7,15	–	7,15	7,13	2,34	2,89	1,26	1,26	–	–
II	5,27; 5,08	6,40	–	2,25	2,22	5,18	–	1,64	1,73	5,04; 5,03	–	–
III	–	6,16	5,76	2,08	1,78; 1,41	2,46; 2,31	4,78; 4,76	1,67	0,93	0,94	–	–
IV	–	5,42	2,08; 1,91	2,11	1,81; 1,50	2,05; 1,97	1,67	–	4,73	1,75	–	–
V	0,64	2,36; 1,97	–	5,26	2,19; 1,81	0,74	–	1,62	1,05	0,79	–	–
VI	1,96	–	5,20	2,26; 2,19	2,10	–	2,37; 1,19	1,69	1,30	0,87	–	–
VII	–	4,82	2,30; 0,91	1,62	1,69; 1,19	1,89; 1,25	–	0,85	0,82	0,78	–	2,01
VIII	2,70	–	–	1,93	1,73; 1,42	1,67; 1,27	1,72; 1,23	1,09	1,06	4,75; 4,52	–	–
IX	2,48	–	2,55; 2,27	1,87; 1,84	2,00	–	2,34; 1,45	4,65; 4,59	1,27	0,75	–	–
X	–	3,98	2,25; 0,93	1,61	1,71; 1,23	1,88; 1,23	–	0,85	0,84	0,83	–	–
XI	–	–	2,29; 1,78	2,03	1,89; 1,29	1,62; 1,34	–	0,85	0,90	0,77	–	–
XII	–	1,58; 1,41	1,93; 1,41	1,32	1,93; 1,41	1,58; 1,41	0,93	–	1,15	1,15	–	–

Для идентификации и количественного определения содержания компонентов эфирных масел были записаны спектры различных терпеновых соединений, 12 из которых присутствовали в заметных количествах в исследуемых образцах и были нами проанализированы.

Поскольку изученные соединения являются многоспиновыми системами и имеют достаточно сложные спектры ЯМР, было сделано полное отнесение сигналов в спектрах. В табл. 1 и 2 приведены химические сдвиги ^1H и ^{13}C ЯМР идентифицированных терпенов. Литературные данные по химическим сдвигам ^1H и ^{13}C ЯМР

для некоторых соединений хорошо согласуются с полученными результатами.

Визуальное наблюдение испаряющегося эфирного масла показало, что через 4 недели на его поверхности появилась полимерная пленка.

Зависимость изменения веса навески от времени испарения показана на рис. 1. Из рисунка видно, что первые четыре недели эта зависимость линейная, а затем скорость испарения падает, что, по-видимому, связано с удалением более летучих компонентов и появлением полимерной пленки, препятствующей испарению.

Таблица 2

Химические сдвиги ^{13}C (δ , м. д.) компонентов эфирных масел хвои ели обыкновенной

Соединение	Номер атома углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	135,8	129,7	126,9	146,5	126,9	129,7	21,6	34,4	24,8	24,8	–	–
II	113,7	139,7	146,8	32,1	27,4	124,8	132,4	26,4	18,4	116,3	–	–
III	134,8	121,4	30,2	128,2	27,3	32,1	20,8	122,3	24,1	20,3	–	–
IV	134,3	121,3	31,5	41,8	28,6	31,3	24,1	150,8	109,1	21,5	–	–
V	17,4	21,5	132,0	120,1	25,5	19,2	17,4	24,3	29,0	13,9	–	–
VI	47,7	145,2	116,7	32,2	41,4	38,7	32,0	23,7	27,1	21,5	–	–
VII	49,2	80,4	37,3	45,4	28,6	27,6	48,3	20,3	19,4	14,0	171,9	21,8
VIII	47,6	166,9	42,5	48,8	24,5	29,6	38,1	30,1	26,6	99,8	–	–
IX	52,5	152,7	24,3	24,3	41,1	41,3	27,6	106,7	26,8	22,5	–	–
X	50,1	77,9	39,6	45,7	28,9	26,6	48,6	20,8	19,3	14,0	–	–
XI	58,2	220,2	43,8	43,6	27,6	30,4	47,2	9,8	20,3	19,7	–	–
XII	74,1	32,0	23,3	33,4	23,3	32,0	28,1	70,2	29,4	29,4	–	–

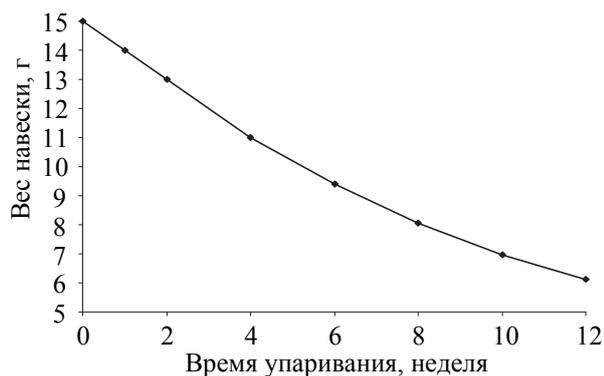


Рис. 1. Зависимость веса навески от времени испарения

Изменение компонентного состава установлено с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. На рис. 2 показаны спектры: *a* – исходного эфирного масла, *б* – после 12 недель испарения. Спектры заметно отличаются и, главным обра-

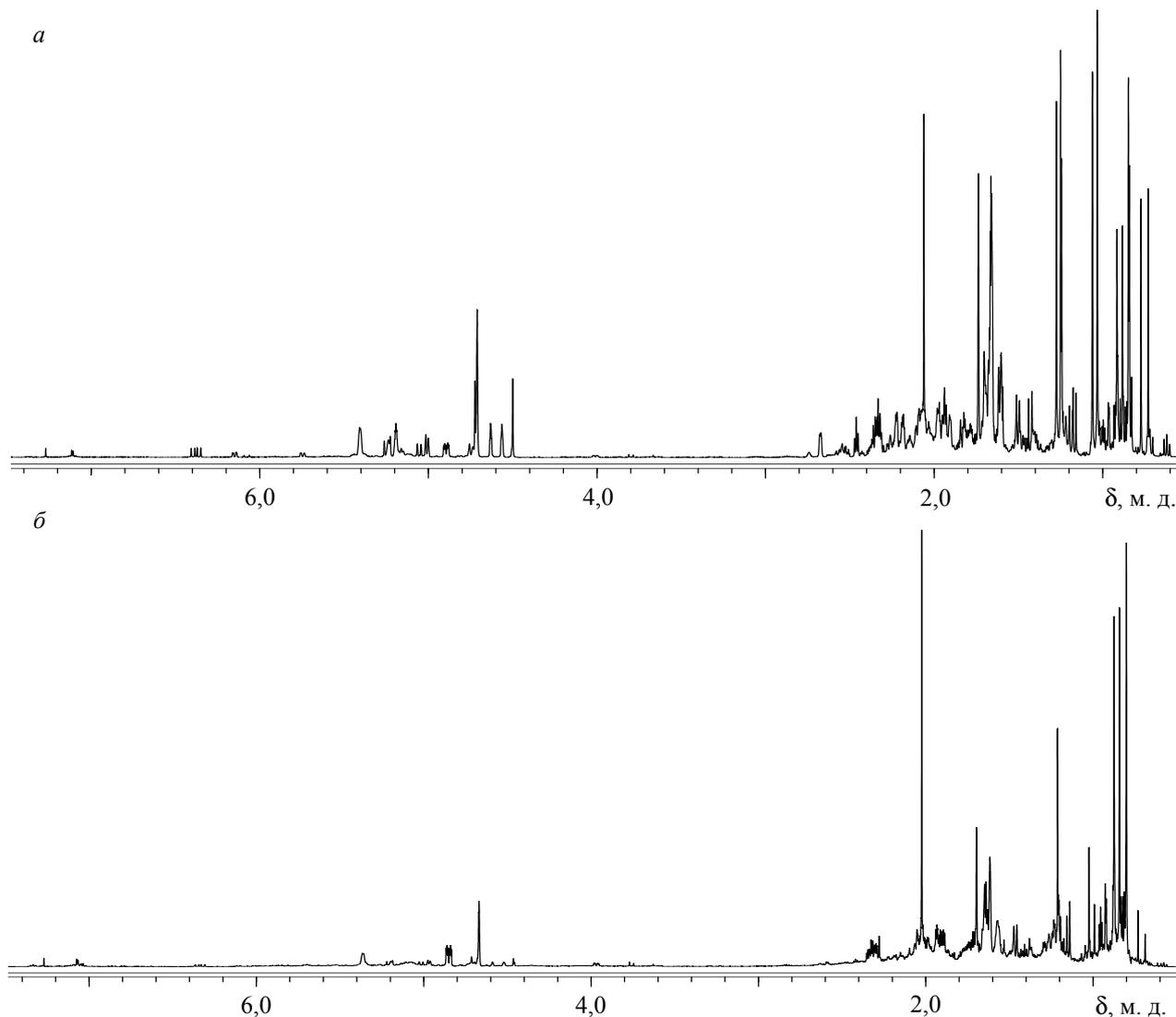


Рис. 2. ^1H ЯМР спектры растворов в CDCl_3 эфирного масла ели обыкновенной: *a* – исходный образец; *б* – образец после упаривания в течение 12 недель

зом, уменьшением интенсивности ряда линий с течением времени. Не обнаружено появление новых линий, но в области ароматических протонов выросли интенсивности линий неидентифицированных компонентов.

Аналогичные результаты дает анализ спектров ^{13}C (рис. 3): *a* – исходное эфирное масло, *б* – после 12 недель испарения. Однако, благодаря большему спектральному диапазону можно утверждать, что наряду с испарением происходит окисление, поскольку появляются новые линии $\delta = 62,62$ и $73,30$ м. д., соответствующие кислородным соединениям.

Кроме того, широкая подложка под линиями расположенными в диапазоне 18–35 м. д., может относиться к метиновым и метиленовым атомам углерода полимерных соединений.

Однако эти изменения не являются преобладающими по сравнению с простым уменьшением содержания некоторых компонентов.

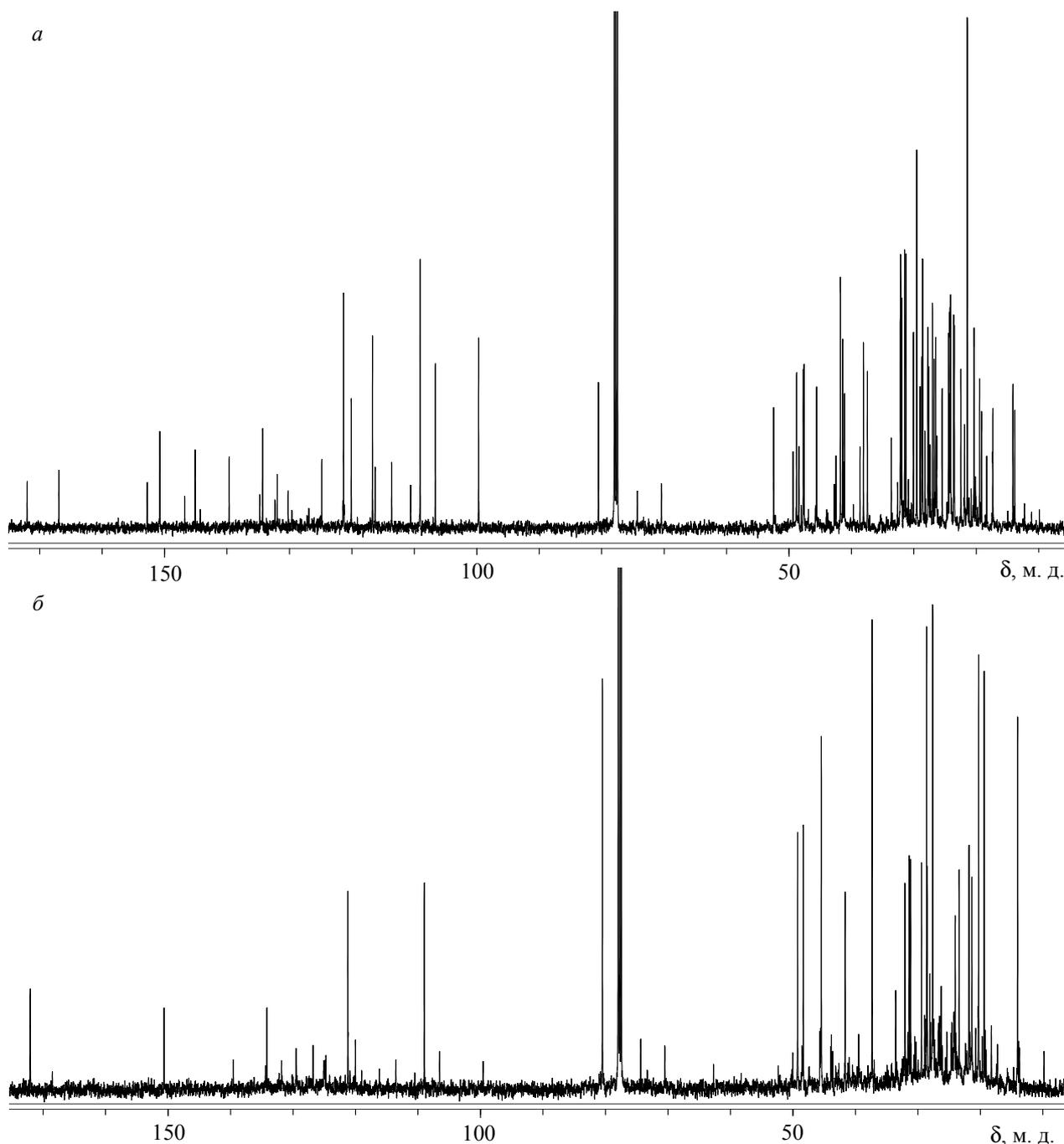


Рис. 3. ^{13}C ЯМР спектры растворов в CDCl_3 эфирного масла ели обыкновенной:
a – исходный образец; *б* – образец после упаривания в течение 12 недель

Изучение протонных и углеродных спектров эфирного масла хвой ели обыкновенной показало, что в его составе преобладают соединения, структурные формулы которых приведены на рис. 4. Приведенная нумерация углеродных атомов этих компонентов соответствует нумерации в табл. 1 и 2. Этими соединениями являются: пара-цимол (I), мирцен (II), β -фелландрен (III), лимонен (IV), Δ^3 -карен (V), α -пинен (VI), борнилацетат (VII), камфен (VIII), β -пинен (IX), борнеол (X), камфора (XI) и эвкалиптол (XII).

В табл. 3 показан состав эфирного масла хвой ели в зависимости от сроков испарения и температуры кипения его компонентов.

Анализ таблицы показывает, что по мере испарения эфирного масла постепенно уменьшается доля идентифицированных компонентов (94,6–89,2%), по-видимому, из-за увеличения доли сексвитерпенов, которые нами не анализировались, а также окисленных и полимерных продуктов.

Однако даже в последнем образце (40,9% от исходного веса) преобладают идентифицированные исходные соединения.

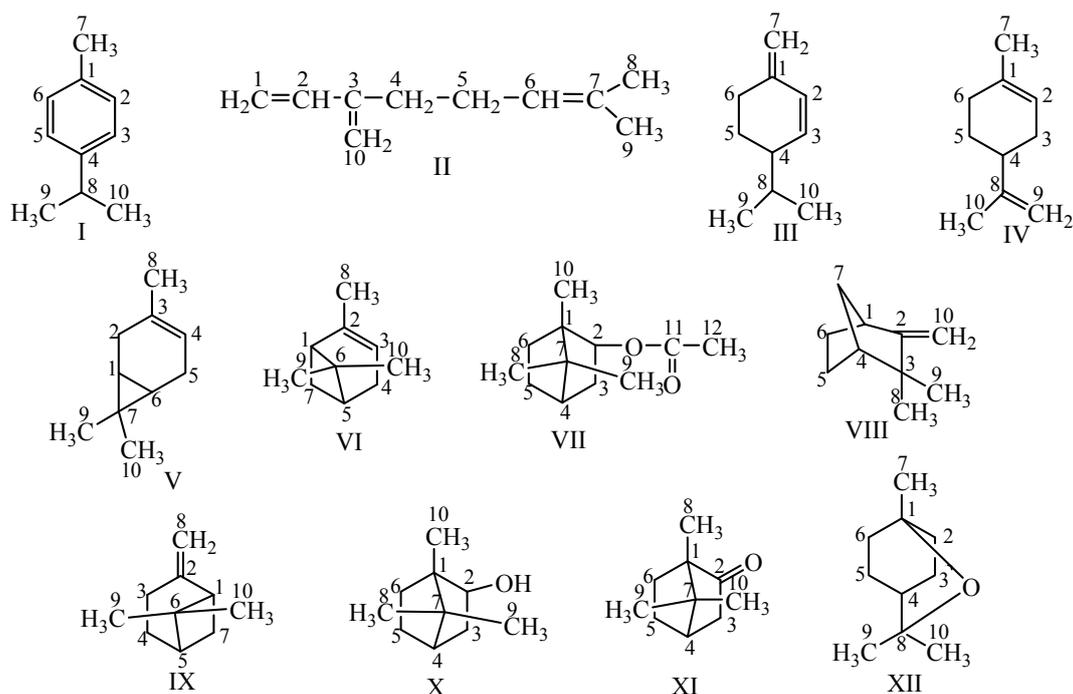


Рис. 4. Структурные формулы основных компонентов эфирного масла хвой ели обыкновенной

Таблица 3

Состав эфирного масла ели в зависимости от сроков испарения (н, неделя)

Соединение	Т _{кип.} , °С	Содержание, мольные %							
		исходный	1н	2н	4н	6н	8н	10н	12н
I	177	0,7	0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,8	1,9
II	167	4,6	4,5	4,3	4,1	3,9	3,7	3,5	3,4
III	172	2,7	2,6	2,5	2,3	2,2	2,1	2,0	1,9
IV	176	17,7	18,5	19,3	20,2	20,5	20,4	19,4	16,2
V	172	8,8	8,4	7,9	7,2	6,6	6,1	5,5	5,2
VI	156	16,4	14,8	13,2	10,3	8,2	6,3	4,2	3,0
VII	225	10,7	11,6	13,0	15,9	18,2	21,6	28,1	34,6
VIII	159	13,1	12,4	11,6	9,7	8,1	6,0	3,2	1,5
IX	164	11,2	11,0	10,7	9,8	8,6	7,0	5,0	3,5
X	212	1,3	1,5	1,7	2,1	2,4	3,2	4,7	5,9
XI	204	1,2	1,4	1,5	1,8	2,1	2,3	2,5	2,6
XII	176	6,2	7,0	7,6	8,4	8,8	9,3	9,5	9,5

Динамика изменения содержания компонентов хорошо коррелирует с температурой кипения соединений. Так содержание наиболее низкокипящих соединений – α-пинена и камфена – сильнее всего уменьшается в смеси, а высококипящих – борнилацетата и борнеола – наиболее интенсивно увеличивается.

Заключение. Таким образом, испарение эфирного масла хвой ели при комнатной температуре в открытом сосуде практически является физическим процессом с незначительной долей окислительных и полимеризационных процессов.

Литература

1. Хроматография. Практическое приложение метода: в 2 ч. / Э. Хефтман [и др.]; под

ред. Э. Хефтмана. – М.: Мир, 1986. Ч. 2. С. 229–250.

2. Владыкина Д. С., Ламоткин С. А., Самарядов А. В. Хроматографический анализ состава эфирных масел ели в условиях техногенного загрязнения г. Минска // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2010. Вып. XVIII. С. 26–30.

3. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвой сосны / Е. Д. Скаковский [и др.] // ЖПС. 2006. Т. 73, № 2. С. 246–249.

4. Гуринович Л. А., Пучкова Т. И. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение – М.: Школа Косметических Химиков, 2005. 192 с.

Поступила 25.02.2014