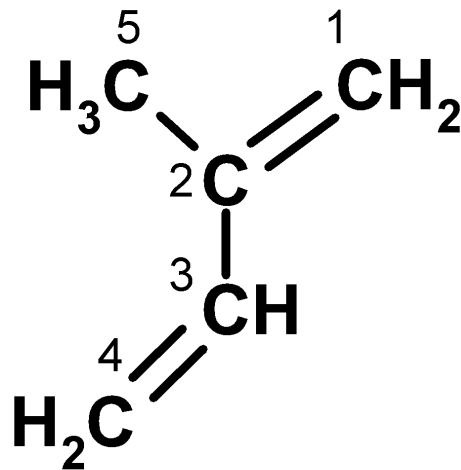


## **Тема № 2**

# **МОНОТЕРПЕНОИДЫ. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

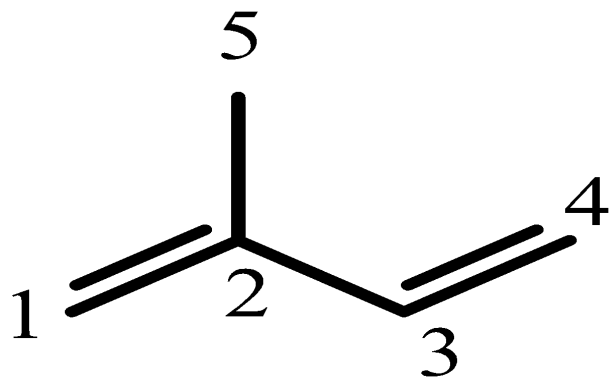
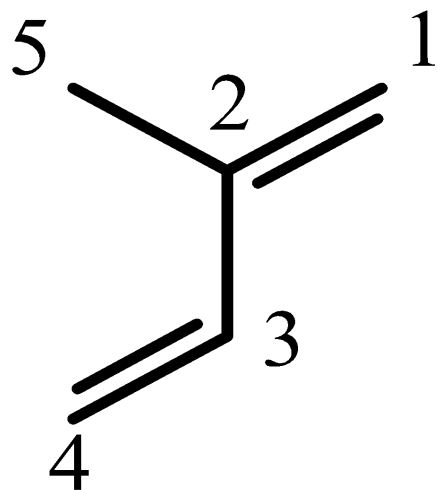
## 2.1 СТРУКТУРА УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА МОНОТЕРПЕНОИДОВ

Структура молекул монотерпеноидов может быть представлена в виде комбинации двух изопентановых (изопреновых) звеньев:



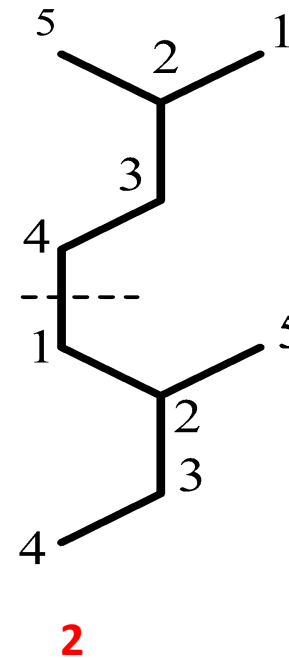
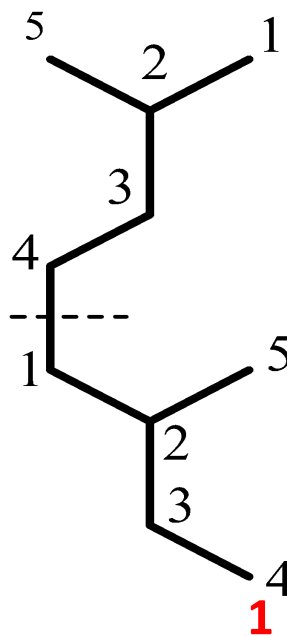
**изопрен** (*2-метил-1,3-бутадиен*)

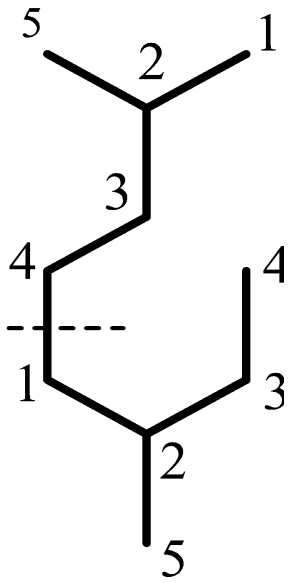
Для упрощения изображения молекул терпеноидов используют **абрис (контур) молекулы:**



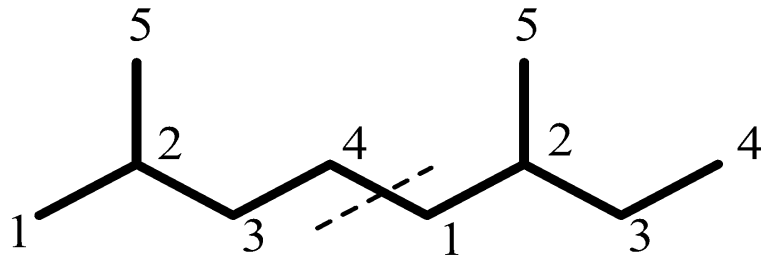
Изопреновые фрагменты, образующие молекулы терпеноидов, могут иметь двойные связи или быть полностью насыщенными.

Для ациклических монотерпеноидов преобладает последовательное соединение, т. е. последний атом углерода одного звена связан с первым атомом углерода другого звена:





**3**



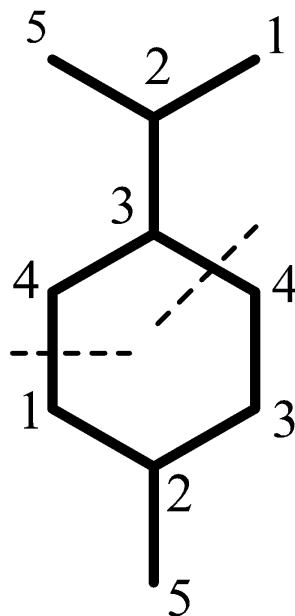
**4**

Конформация **3** иллюстрирует возможность образования моноциклических структур за счет замыкания дополнительной связи между изопреновыми звеньями

**В**

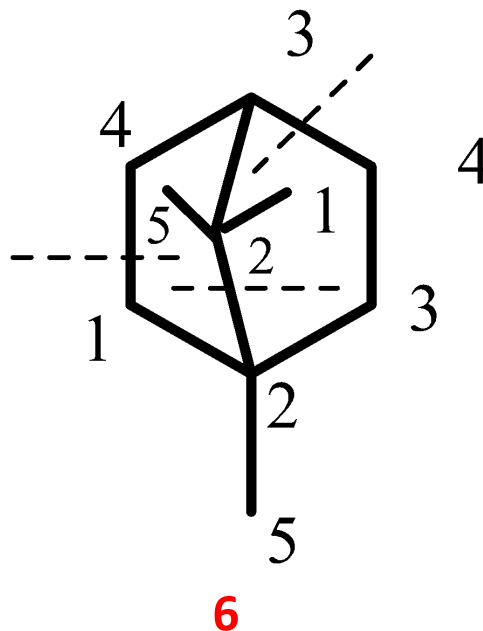
**ПОЛОЖЕНИИ**

**3-4:**



**5**

Возникновение еще одной – **третьей** –  
**связи в положении 2-2** приводит к  
бициклическим соединениям:



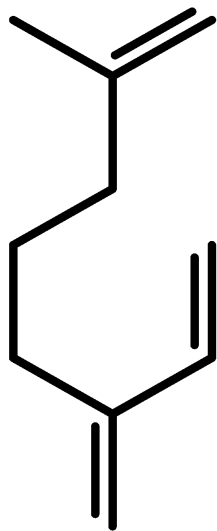
## 2.2 АЦИКЛИЧЕСКИЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ

Ациклические монотерпеноиды широко распространены в природе и нередко являются главными компонентами эфирных масел.

Они представлены углеводородами, спиртами, сложными эфирами, оксосоединениями.

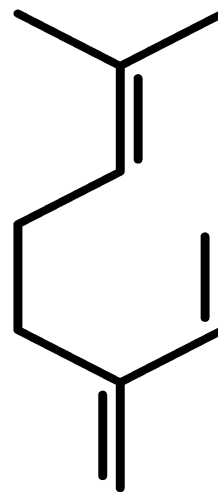


## 2.2.1 Ациклические углеводороды: мирцен и оцимен



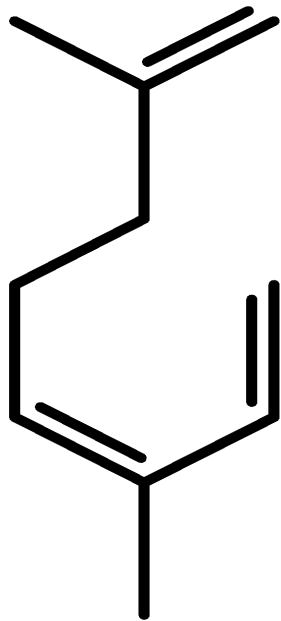
$\alpha$ -мирцен

*(2-метил-6-метилен-1,7-октадиен)*

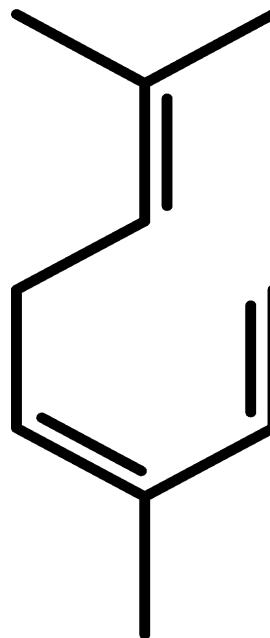


$\beta$ -мирцен

# Оцимен:



$\alpha$ -оцимен



$\beta$ -оцимен

(2,6-диметил-2,5,7-  
октатриен)

# Особенности строения углеводородов

Приведенные соединения — **изомеры, отличающиеся положением двойных связей.**

При этом **положение сопряженной системы определяет название изомера, а положение изолированной двойной связи — форму ( $\alpha$ - или  $\beta$ -).**

$\beta$ -Форма более термодинамически стабильна. В природе терпеноиды находятся преимущественно (на 97-98 %) в  $\beta$ -форме.

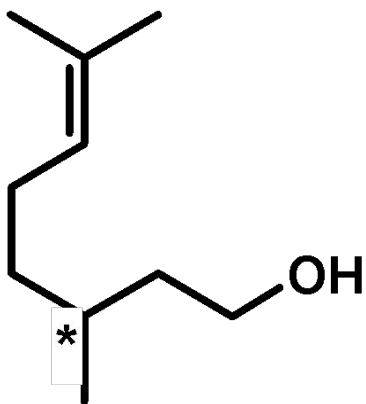
# Нахождение в природе, применение

**Мирцен** и **оцимен** найдены во многих эфирных маслах. Чаще всего они присутствуют в небольших количествах. Но в маслах растений сумаха и скумпии содержится около 50 % мирцена; в масле из зелени петрушки – около 20 % мирцена, а в масле одного из видов базилика оцимен - главный компонент.

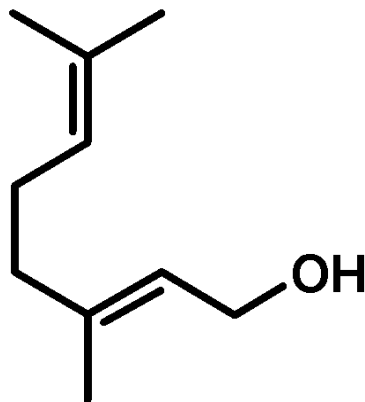
**Применяются** в синтезах душистых веществ терпеноидной структуры (гераниола, линалоола).

## 2.2.2 Спирты и их сложные эфиры

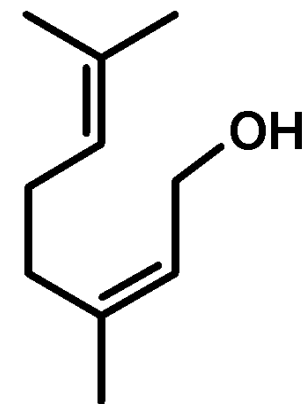
Главные представители ациклических монотерпеновых спиртов: **цитронеллол, гераниол, нерол и линалоол.**



**цитронеллол**  
(3,7-диметил-6-октен-1-ол)

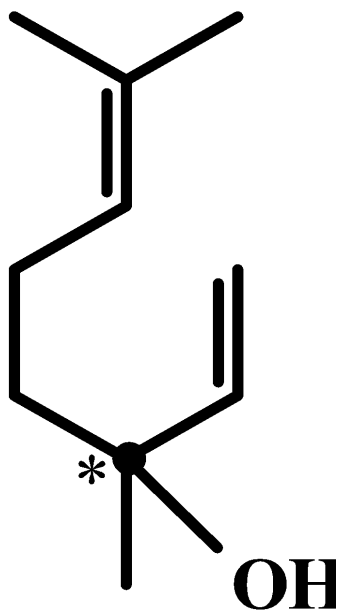


**гераниол**  
3,7-диметил-  
транс-2,6-  
октадиен-1-ол



**нерол**  
3,7-диметил-цис-  
2,6-октадиен-1-  
ол

## 2.2.2 Спирты и их сложные эфиры



**ЛИНАЛОЛ**

*(3,7-диметил-1,6-октадиен-3-ол)*

# Особенности химического строения ациклических спиртов

1. В молекулах представленных спиртов изопреновые звенья связаны по типу 4 – 1.

2. Все спирты, за исключением цитронеллола, являются изомерами и имеют брутто-формулу  $C_{10}H_{18}O$  ( $M_r=154,25$ ).

3. Гераниол и нерол являются пространственными (геометрическими) изомерами: гераниол является *E*- (транс-), а нерол – *Z*- (цис-) изомером.

# Особенности химического строения ациклических спиртов

4. Цитронеллол и линалоол имеют по одному хиральному атому (обозначен звездочкой) и, следовательно, существуют в виде двух энантиомеров (оптических изомеров), вращающих плоскость поляризации поляризованного луча света в противоположных направлениях.

5. Кроме линалоола, все спирты относятся к первичным, т.е. имеют гидроксильную группу при первичном атоме углерода. Линалоол – третичный спирт.



# Нахождение спиртов в природе, применение

1. Представленные спирты и их сложные эфиры (преимущественно ацетаты) широко распространены в природе и являются наиболее ценными душистыми веществами среди терпеноидов.

2. Цитронеллол, гераниол, нерол обладают запахом розового направления. Вместе с линалоолом эти спирты являются главной составной частью эфирного **масла розы** и определяют его качество и парфюмерные достоинства.

# Нахождение в природе, применение

3. Эти спирты содержатся также в цитронелловом масле, в масле розовой герани, где основным компонентом является гераниол, и во многих других маслах.

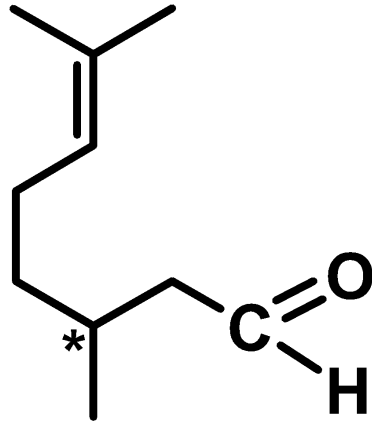
4. Линалоол имеет запах ландыша и в природе встречается в обеих энантиомерных формах.

5. (+)-Линалоол – главный компонент кориандрового эфирного масла (65-72 %).

# Нахождение спиртов в природе, применение

6. (-)-Линалоол в свободном виде и в форме ацетата содержится в лавандовом, шалфейном, бергамотном маслах, где также является главным и наиболее ценным компонентом.

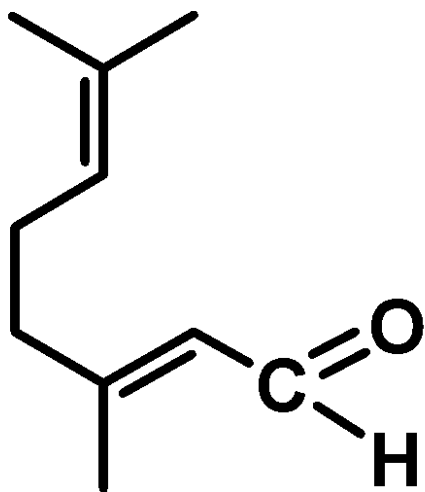
## 2.2.3 Оксосоединения (альдегиды)



**цитронеллаль**

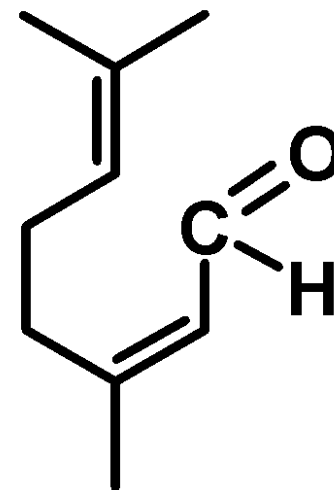
*(3,7-диметил-6-октен-1-аль)*

## 2.2.3 Оксосоединения (альдегиды)



**цитраль «а»  
(гераниаль)**

*(3,7-диметил-  
транс-2,6-октадиен-1-  
аль)*



**цитраль «б»  
(нераль) (3,7-  
диметил-цис-2,6-  
октадиен-1-аль)**

## Нахождение в природе, применение альдегидов

1. Цитронеллаль обладает запахом лимонного направления. Найден более чем в 50 эфирных маслах.
2. Больше всего цитронеллала содержится в масле одного из видов эвкалипта (*Eucalyptus citriodora*) – до 89 % и в цитронеллоловом масле из Индонезии - до 45 %.

## **Нахождение в природе, применение альдегидов**

**3. Гераниаль и нераль (цитраль)** сопутствуют друг другу в эфирных маслах. Природный цитраль является их смесью с некоторым преобладанием цитраля «а».

**4. Цитраль** обладает интенсивным приятным запахом лимона. Содержится в лемонграссовом эфирном масле (до 85 %), в маслах кубебы (до 80 %), лимонной полыни, змееголовника, лимона и др.

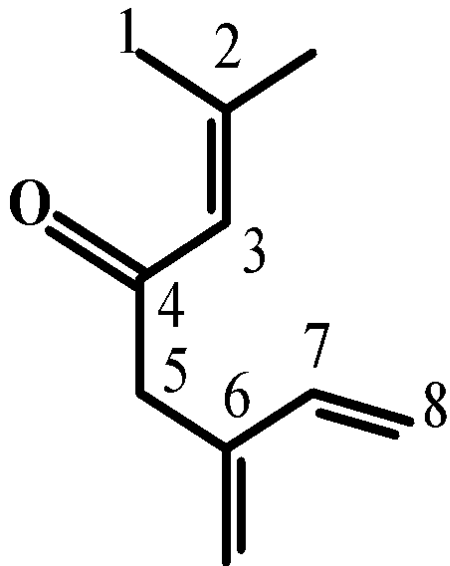
## **Нахождение в природе, применение альдегидов**

**5. Цитраль** применяют для составления парфюмерных композиций и пищевых эссенций, в лекарственных средствах, но главным образом для синтеза других душистых веществ и в производстве витамина А.

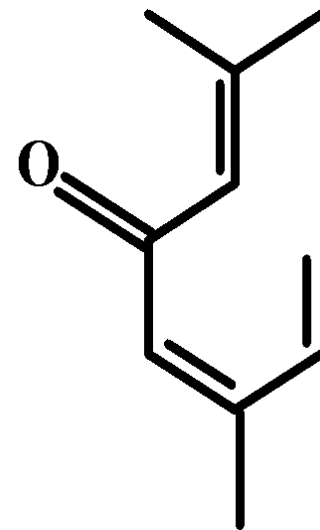


# Оксосоединения (ациклические кетоны)

Наиболее известны тагетеноны, тагетоны.

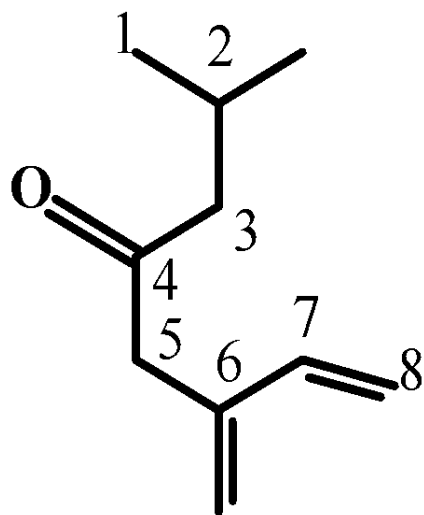


тагетенон А  
(мирценон)  
(2-метил-6-метил-2,7-октадиен-4-он)

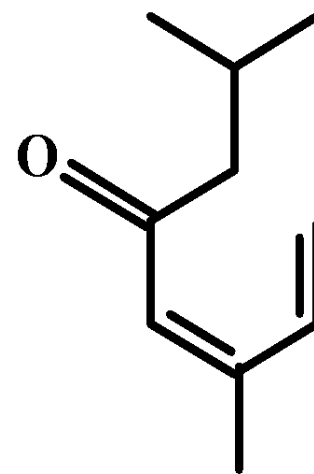


тагетенон Б  
(оцименон)  
(2,6-диметил-2,5,7-октатриен-4-он)

**Тагетоны** отличаются от тагетенонов  
отсутствием двойной связи в положении  
2-3:



**тагетон А**  
(дигидромирценон)  
(2-метил-6-метил-7-октен-4-он)



**тагетон Б**  
(дигидрооцименон)  
(2,6-диметил-5,7-октадиен-4-он)

# **Нахождение в природе, применение**

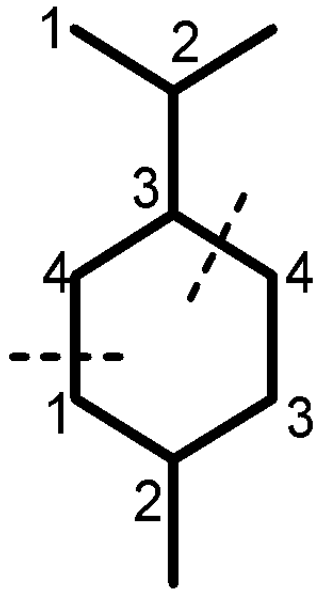
Тагетеноны и тагетоны содержатся в эфирном масле бархатцев (*Tagetes*) и определяют его запах.

## 2.3 МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ

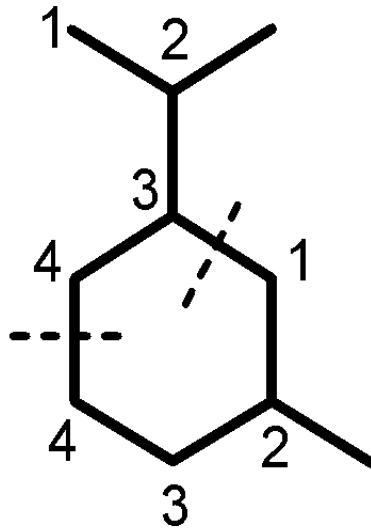
Большинство моноциклических монотерпеноидов имеет углеродный скелет *n*-ментана, который образован за счет 4-1 и 4-3 связей между изопреновыми звеньями.

Связи изопреновых фрагментов по типу 4-4 и 1-3 образуют структуру *m*-ментана, встречающиеся реже. Известны терпеноиды ряда сафранана, где изопреновые звенья соединены по типу 4-1 и 3-2.

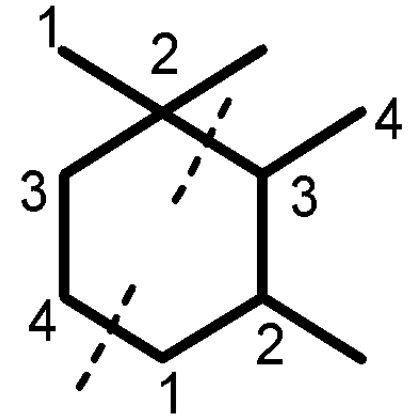
# Примеры циклических структур:



*пара-*  
**МЕНТАН**

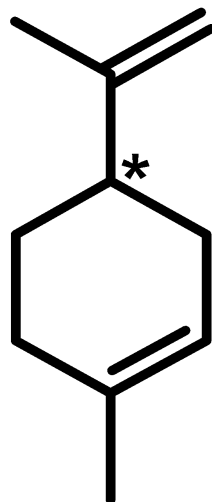


*мета-***МЕНТАН**



**САФРАНАН**

## 2.3.1 Углеводороды



**Лимонен**  
*(*p*-1,8-  
ментадиен)*

# Нахождение в природе, применение

**Лимонен** один из самых распространенных в природе монотерпеноидов. В составе эфирных масел встречаются как (+), так и (-)-энантиомеры, а также рацемическая смесь, которая известна под названием **дипентен**.

**(+)-Лимонен** является главным компонентом лимонного (до 80 %), тминного, сельдерейного масел, а в масле апельсина его доля может достигать 97 %.

**(-)-Лимонен** и дипентен найдены в эфирных маслах хвойных.

**(+)-Лимонен** обладает приятным запахом лимонного направления и находит применение как компонент парфюмерных композиций, отдушек для мыла.

**(-) – Лимонен** и дипентен имеют скипидарный запах.

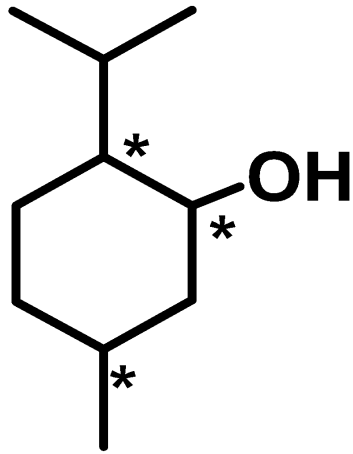


## 2.3.2 Спирты и их сложные эфиры

Среди моноциклических спиртов встречаются насыщенные и ненасыщенные соединения с одной или двумя двойными связями.

В соответствии с положением гидроксильной группы моноциклические спирты могут быть первичными, вторичными и третичными.

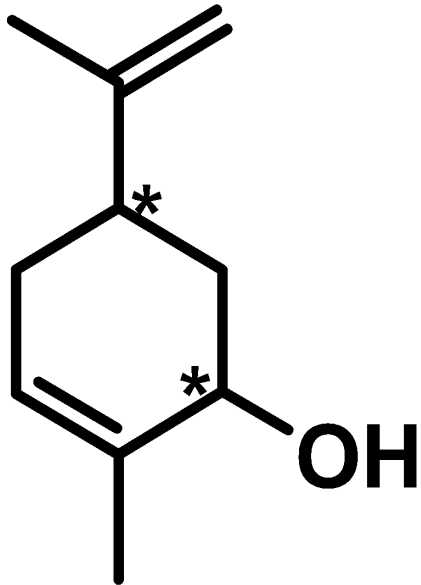
# Моноциклические спирты:



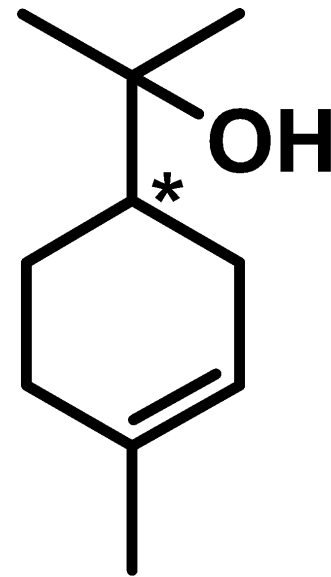
**МЕНТОЛ**

*(п-ментан-3-  
ол)*

# Моноциклические спирты:



**карвеол**  
(*n*-1,8-  
ментади-  
ен-6-ол)



**$\alpha$ -терпинеол**  
(*n*-1-ментен-8-ол)

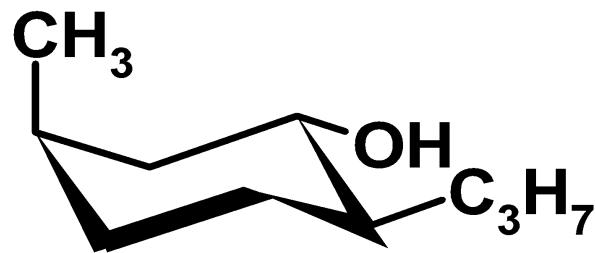
# Особенности строения, нахождение в природе, применение

**Ментол** – насыщенный вторичный спирт. Молекула имеет 3 хиральных центра и, следовательно,  $2^3=8$  пространственных изомеров.

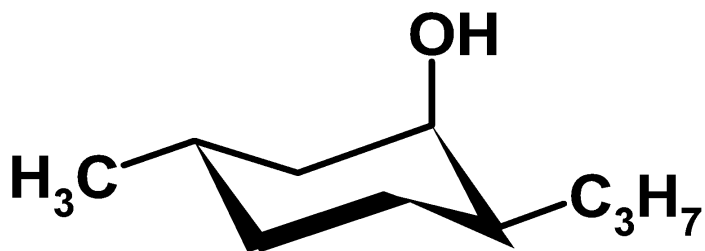
Это следующие диастереомеры: **ментол, изоментол, неоментол и неоизоментол**, каждый из которых имеет (+)- и (-)-формы



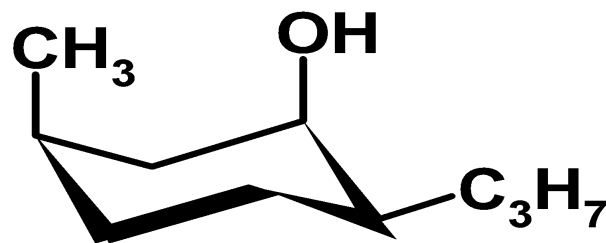
**МЕНТОЛ**



**ИЗОМЕНТОЛ**



**НЕОМЕНТОЛ**



**НЕОИЗОМЕНТОЛ**

**Диастереомеры** ментола заметно отличаются по свойствам, в том числе по запаху и вкусу.

**Наиболее ценным** является **(-)-ментол**, который обладает чистым мятным запахом, охлаждающим вкусом, охлаждающим эффектом при нанесении на кожу. Именно этот изомер преобладает в мятном масле, являясь его главным компонентом.

**Изоментол** обладает более грубым мятным запахом с некоторым оттенком плесени. В эфирном масле перечной мяты его доля не превышает 0,5 %.

**Неоментол** по запаху и вкусу также сильно уступает ментолу. Встречается в небольших количествах в мятном (до 6 %), гераниевом и некоторых других маслах.

**Неоизоментол** имеет мятный запах с сильным оттенком камфоры и плесени. Обладает заметной токсичностью. В мятном масле его доля обычно не превышает 1 % .

# Применение ментола

**Ментол** широко используется в производстве зубных средств, жевательной резинки, в пищевой, табачной промышленности и медицине – как антисептик, сырье для получения валидола и других сердечных препаратов, противоневралгических и других лекарственных средств.

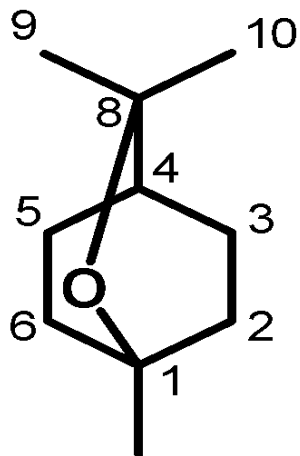
Мировое производство ментола составляет примерно 6000 т.



**Карвеол** содержится в небольших количествах в маслах тмина, укропа, кудрявой мяты. По запаху напоминает тмин. Используется в пищевых эссенциях с запахом тмина и мяты.

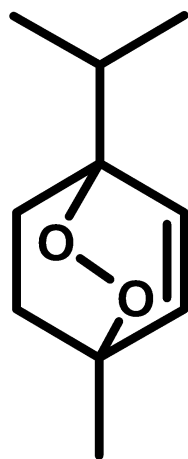
**$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Терпинеолы** – третичные спирты, структурные изомеры. В природе распространен только  $\alpha$ -терпинеол. Правовращающий  $\alpha$ -терпинеол содержится в неролиевом, петигреновом, померанцевом маслах, левовращающий – в ряде эфирных масел хвойных деревьев. Запах цветочный направления сирени. Терпинеол в больших масштабах синтезируют в промышленности. Это одно из самых распространенных душистых веществ.

## 2.3.3 Оксиды и пероксиды



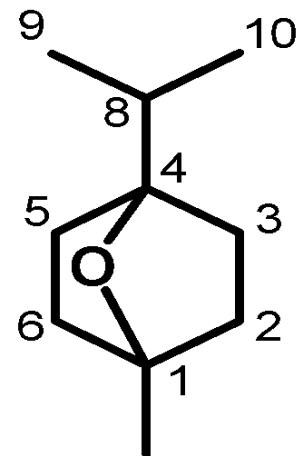
**1,8-цинеол**

*(1,8-эпокси-п-ментан)*



**аскаридол**

*(1,4-эпокси-п-ментан)*



**1,4-цинеол**

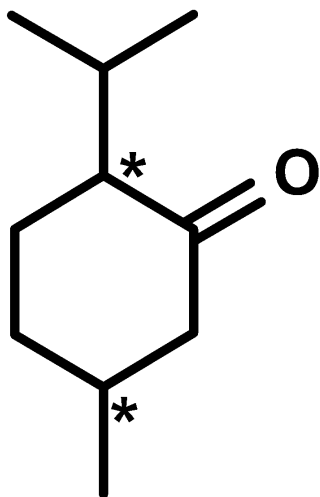
# Нахождение в природе, применение

**1,8-Цинеол** – циклический простой эфир (окись); содержится во многих эфирных маслах. Является основным компонентом лаврового масла (до 55 %), некоторых эвкалиптовых масел (до 80 %). Имеет свежий запах камфорного направления. Используется в парфюмерных композициях, отдушках для мыл, зубных паст, эликсиров, а также в медицине.

**1,4-Цинеол** в природе встречается редко; найден в масле камфорного лавра. Запах камфорный.

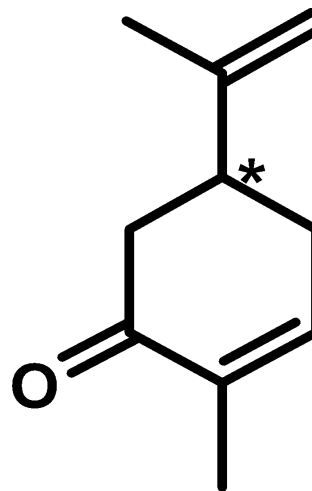
**Аскаридол** – органическая перекись..  
Содержится (до 70 %) в масле одного из  
видов полыни (*Chenopodium  
antihelmenticum*) – в хеноподиевом масле, а  
также в некоторых других маслах. Запах  
очень неприятный, тошнотворный.  
Обладает значительной токсичностью.  
Ранее использовался в медицине как  
противоглистное средство.

## 2.3.4 Оксосоединения



**МЕНТОН**

(*n*-ментан-3-он)



**КАРВОН**

(*n*-1,8-ментадиеи-6-он)

# Нахождение в природе, применение

**Ментон** имеет два хиральных атома углерода и, следовательно, два диастереомера – **ментон** и **изоментон**, каждый из которых существует в (+)- и (-)-формах. В природе встречается, в основном, (-)-ментон. Присутствует в маслах перечной и кудрявой мяты, герани. Обладает освежающим мятным запахом и холодящим, но резким вкусом. Применяется в пищевых эссенциях и парфюмерных композициях.

**Карвон** в природе найден в виде обоих энантиомеров и рацемической смеси.

**(+)-Карвон** является главным компонентом масла тмина (до 60 %), содержится в укропном масле.

**(-)-Карвон** находится в масле кудрявой мяты (до 70 %), рацемат – в гераниевом масле. Имеет тминный запах с хлебным оттенком и сладковато-пряный освежающий вкус.

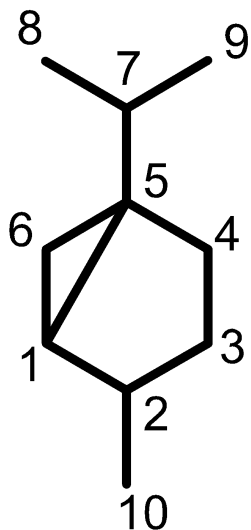
**Используется** в пищевых эссенциях, отдушках для зубных паст и жевательных резинок, а также в парфюмерных композициях.

## 2.4 БИЦИКЛИЧЕСКИЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ

По характеру циклов и расположению заместителей бициклические структуры разделяют на группы, названия которым даны по названиям соответствующих насыщенных углеводородов.

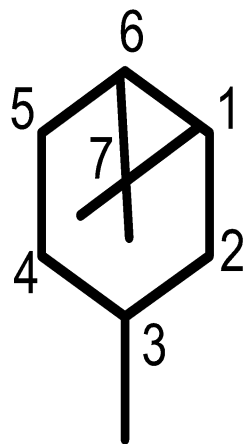


Важнейшими являются следующие  
структуры:



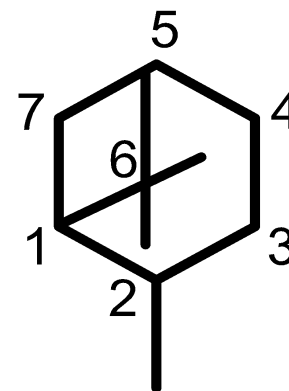
туян

(2-метил-5-изопропил-  
бициклогексан)



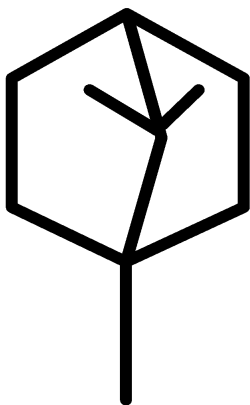
каран

(3,7,7-триметил-  
бициклогептан)



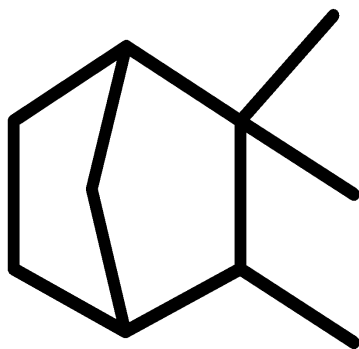
пинан

(2,6,6-триметил-  
бициклогептан)



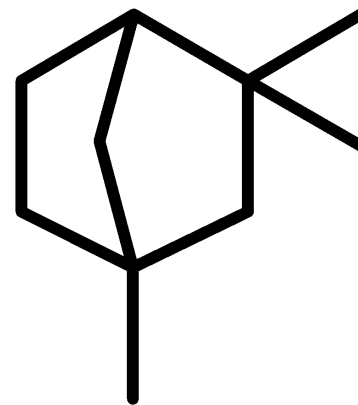
камфан

*(1,7,7-триметил-  
бициклогептан)*



изокамфан

*(2,2,3-триметил-  
бициклогептан)*

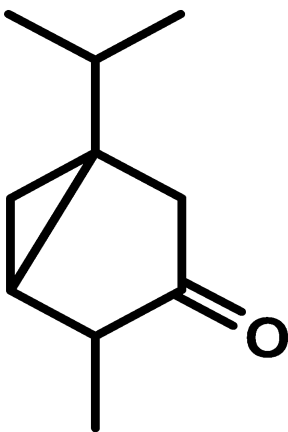


фенхан

*(1,3,3-триметил-  
бициклогептан)*

## 2.4.1 Группа туйана

Наиболее известным соединением группы туйана является кетон **туйон**:



**туйон**

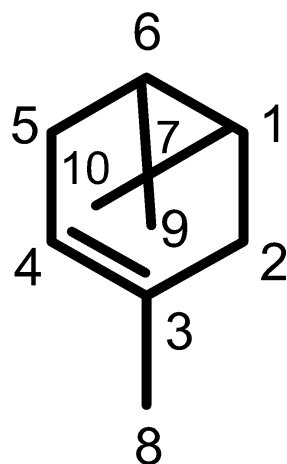
*(2-метилен-5-изопропилбициклогексан-3-он)*

# Нахождение в природе, применение

Природный туйон представлен несколькими стереоизомерами, которые встречаются в туевом, пижмовом (до 60 %), шалфейном и др. маслах. Обладает запахом пижмы (дикий рябинки), используется в парфюмерных композициях.

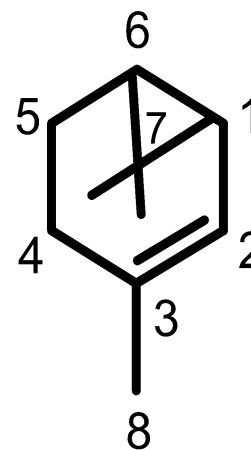
## 2.4.2 Группа карана

Наиболее известны **3-карен** и **2-карен**:



3-карен

*3,7,7-триметилбициклогепт-3-ен)*



2-карен

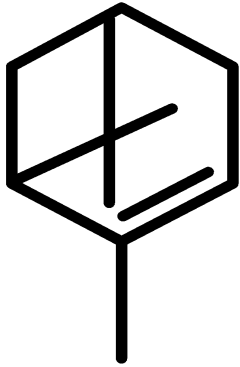
*(3,7,7-триметилбициклогепт-2-ен)*

# Нахождение в природе, применение

(+)-3-Карен содержится в скипидарах (в индийском является главным компонентом), 2-карен найден в некоторых скипидарах, маслах ароматических злаков и др.

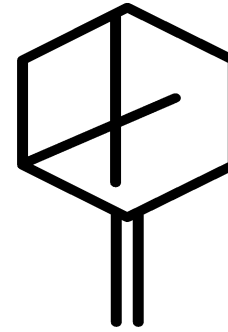
3-Карен используют как доступное сырье для синтеза душистых веществ, например, ментола.

## 2.4.3 Группа пинана



**$\alpha$ -пинен**

*(2,6,6-  
триметилбициклогепт-2-ен)*



**$\beta$ -пинен**

*(6,6-диметил-2-  
метиленбициклогептан)*

# Нахождение в природе, применение

**$\alpha$ -Пинен** входит в состав очень многих эфирных масел, а в маслах большинства хвойных деревьев является основным компонентом. Считается самым распространенным в природе монотерпеноидом. Оптически активен, оба энантиомера встречаются в природе.

Имеет запах скипидара, широко используется в синтезе душистых веществ.

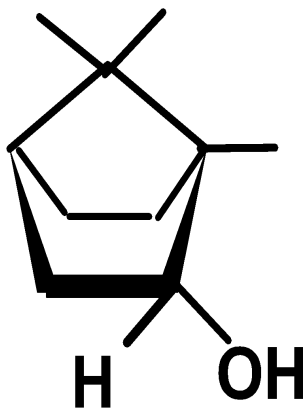


**$\beta$ -Пинен** в эфирных маслах сопутствует  **$\alpha$ -пинену**.

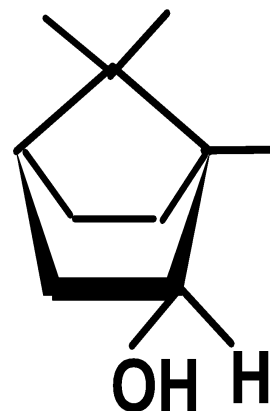
В маслах некоторых хвойных, например, в масле калифорнийской сосны *Pinus ponderosa*,  $\beta$ -пинен преобладает.

На основе  $\beta$ -пинена осуществляют синтез большой группы душистых веществ терпеноидной структуры (гераниол, цитронеллол, линалоол и их производные).

## 2.4.4 Группа камфана

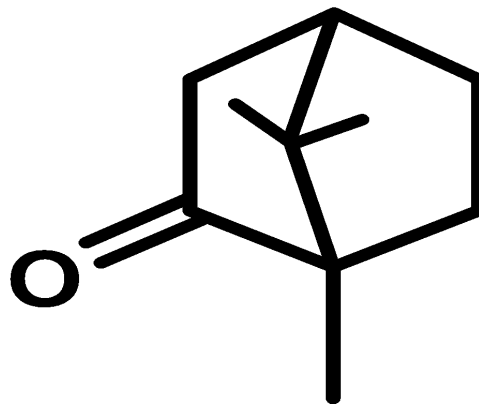
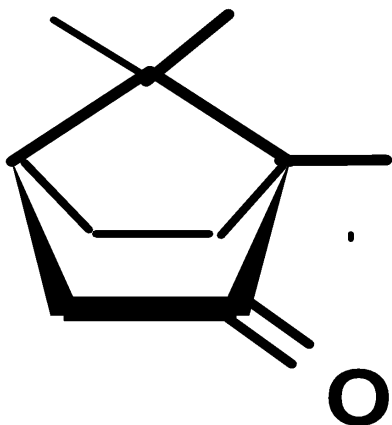


**борнеол**



**изоборнеол**

*(1,7,7-триметилбициклогептан-2-ол)*



**камфора**

*(1,7,7-триметилбикло-  
гептан-2-он)*

# Нахождение в природе, применение

**1 Борнеол и изоборнеол – диастереомеры, отличающиеся положением гидроксильной группы: у борнеола она находится на аксиальной связи, у изоборнеола – на экваториальной. Оба спирта имеют энантиомерные формы.**

**(+)-Борнеол** содержится в смолообразных выделениях и эфирном масле камфорного лавра, произрастающего на островах Борнео и Суматра (Индонезия), присутствует в лавандовом, лавандиновом и др. маслах.

**(-)-Борнеол** – главный компонент эфирного масла *Blumea balsamifera*; содержится также в маслах некоторых разновидностей хвойных деревьев, полыни. Ацетат (-)-борнеола входит в состав масла сибирской пихты в количестве от 30 % до 40 %. Встречается в природе и рацемический борнеол.

**Изоборнеол** найден лишь в эфирных маслах некоторых видов можжевельника.

**Борнеол и изоборнеол** имеют запах камфоры с оттенком плесени и используются в составе дешевых сосновых отдушек.

Их **ацетаты**, обладающие **хвойным запахом**, представляют большой интерес и широко применяются в **хвойных ароматах**, при этом **изоборнилацетат** в больших количествах **получают химическим синтезом**.

**Камфора** существует в виде двух энантиомеров.

**(+)-Камфора** содержится в **камфорном лавре**, который является основным источником природной камфоры.

Менее распространена **левовращающая камфора**, которая присутствует в эфирных маслах **сибирской пихты**, некоторых видов полыни и др.

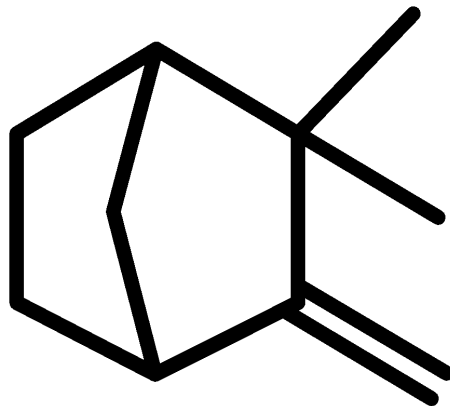
**Камфора** является одним из наиболее широко используемых на практике соединений.

**Камфору** применяют в производстве бездымного пороха, некоторых полимерных материалов, многих лекарственных средств.

Основные потребности в камфоре удовлетворяются за счет **химического синтеза**.



## 2.4.5 Группа изокамфана



**камфен**

*(2,2-диметил-3-  
метиленбициклогеп-  
тан)*

# Нахождение в природе, применение

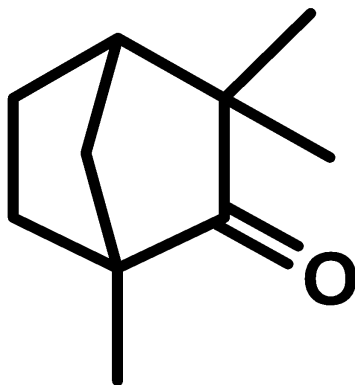
**Камфен** существует в виде двух энантиомеров.

Правовращающий камфен находится в кипарисовом, эвкалиптовом, лавандовом, лимонном маслах, левовращающий – в эфирных маслах хвойных, цитронелловом, бергамотном и др. маслах.

**Камфен** имеет мягкий запах камфорного направления.

Широко используется в композициях с запахом сосны, лаванды, цитрусовых, а также в синтезах душистых веществ и производстве камфоры.

## 2.4.6 Группа фенхана



**фенхон** (*1,3,3-  
триметилбициклогептан-2-он*)

# Нахождение в природе, применение

Имеет две энантиомерные формы.

**(+)-Фенхон** содержится в фенхелевом, укропном маслах,.

**(-)-Фенхон** присутствует в маслах туи и некоторых видов полыни.

Обладает запахом камфорного направления, в качестве душистого вещества используется ограниченно.

## 2.5 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**1 Агрегатное состояние.** Большинство монотерпеноидов при комнатной температуре находятся в **жидком агрегатном состоянии.**

Среди спиртов и оксосоединений встречаются кристаллические вещества. Это ментол ( $t_{\text{пл}} = 43 \text{ } ^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$ -терпинеол ( $t_{\text{пл}} = 38\text{-}40 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), борнеол ( $t_{\text{пл}} = 208\text{-}209 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), камфора ( $t_{\text{пл}} = 178 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) и некоторые другие.

**2**                    **Температура**                    **кипения**  
**монотерпеноидов**                    лежит                    в                    пределах  
150-230 °С.

Наиболее                    **легкокипящими**                    являются  
**углеводороды**                    бициклической                    структуры.  
Так, α-пинен кипит при температуре 156 °С.

Температуры кипения спиртов и оксосооединений чаще всего превышают 200 °С.  
что связано не только с большей молекулярной массой, но и с наличием в жидкости межмолекулярных водородных связей.

При такой температуре многие органические соединения начинают разлагаться, поэтому при очистке монотерпеноидов методом дистилляции процесс ведут при пониженном давлении (под вакуумом), с тем чтобы уменьшить температуру кипения.



**3 Относительная плотность монотерпеноидов меньше единицы;** эти соединения легче воды.

Наименьшую плотность имеют углеводороды (от 0,8 до 0,86).

Кислородсодержащие производные тяжелее, их плотность лежит в пределах 0,86-0,98.

Как правило, плотность изомерных терпеноидов возрастает при переходе от ациклических к моно- и бициклическим структурам.

## **4 Показатель преломления**

большинства рассмотренных соединений лежит в пределах 1,44-1,50.

Показатель преломления **возрастает с увеличением в молекуле числа двойных связей, сопряжений, циклов.** Например, у цитронеллола (одна двойная связь) показатель преломления  $n_D^{20}$  равен 1,456, у гераниола (две двойные связи)  $n_D^{20}=1,477$ .

**5 Растворимость монотерпеноидов в воде незначительна** и составляет доли процента. Наименьшей растворимостью обладают углеводороды

**Растворимость в спирте велика**, но и здесь растворимость углеводородов существенно ниже.

**6 Цвет монотерпеноидов.** Монотерпеноиды бесцветны, их молекулы не поглощают свет в видимой области (400-750 нм).