

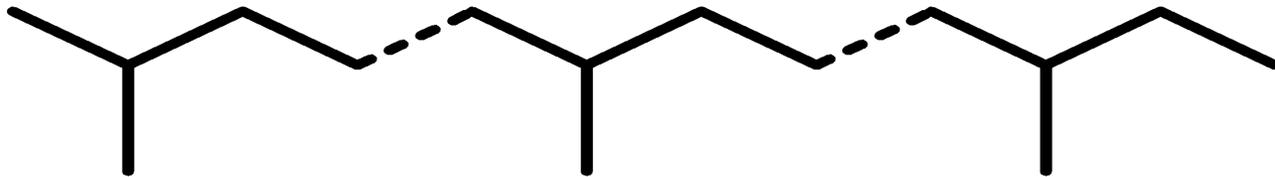
Тема № 3 Соединения терпеноидной структуры

**Химическое строение и
общая характеристика**

3.1 Сесквитерпеноиды

3.1.1 Строение сесквитерпеноидов

Сесквитерпеноиды содержат **15 атомов** углерода и построены из трех последовательно соединенных изопентильных (изопреновых) фрагментов:



Углеродный скелет может быть ациклическим или содержать циклы.

3.1.2 Свойства сесквитерпеноидов

1 Сесквитерпеноиды менее летучие соединения, чем монотерпеноиды. Их температуры кипения достигают 250 – 300 °С, и они с трудом отгоняются с водяным паром.

2 В большинстве эфирных масел сесквитерпеноиды **являются минорными компонентами.**

3 В некоторых маслах эти соединения преобладают, например: эфирное масло ромашки (около 90 % сесквитерпеноидов), эфирные масла кедра, некоторых видов можжевельника, имбирное масло.

4 Сесквитерпеноиды представляют собой бесцветные вязкие жидкости или кристаллические вещества легче воды.

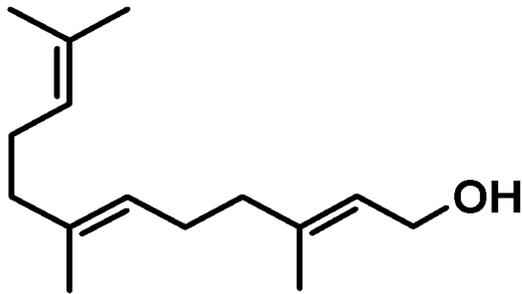
5 В воде практически нерастворимы; хорошо растворяются в органических растворителях и извлекаются из растительного сырья методом экстракции.

6 Среди сесквитерпеноидов известны вещества с высокими парфюмерными достоинствами.

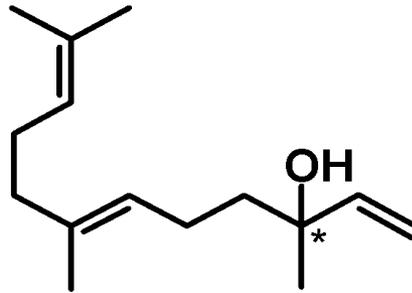
7 Многие соединения отличаются высокой биологической активностью.

3.1.3 АЦИКЛИЧЕСКИЕ СЕСКВИТЕРПЕНОИДЫ

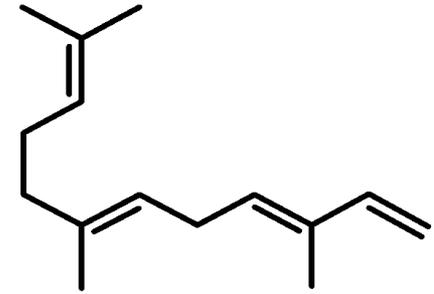
Наиболее известными являются спирты
фарнезол, **неролидол** и углеводород **фарнезен**:



фарнезол



неролидол



фарнезен

Свойства, применение

Фарнезол – первичный спирт. Представляет собой густую бесцветную жидкость, имеющую при сильном разбавлении сильный, устойчивый и приятный запах ландыша и липы.

Встречается в масле акации (*Acacia farnesiana*; около 13 %), розовом, неролиевом маслах, в цветках липы и др. Высоко ценится в парфюмерии как душистое вещество и фиксатор запаха.

Неролидол – третичный спирт. Имеет цветочный запах. Найден в неролиевом, пачулиевом маслах, в перуанском бальзаме и др.

Является ценным душистым веществом и фиксатором запаха.

Фарнезен - полиненасыщенный углеводород.

В значительных количествах (до 13 %) присутствует в масле аптечной ромашки.

3.1.4 Моноциклические сесквитерпеноиды

Среди моноциклических сесквитерпеноидов наиболее распространены углеводороды α - , β - и γ – бисаболен и цингиберен, структура которого приведена ниже.



Бисаболен присутствует в сесквитерпеновой фракции многих эфирных масел - сибирской пихты, камфорного дерева, полыни, имбиря (*Zingiber officinale*) и др. α – Бисаболен найден в лавандовом спиковом масле, β -бисаболен присутствует в маслах имбиря, бергамота, лайма (*Citrus aurantifolia*).

Цингиберен является основным компонентом (30 %) имбирного масла, из которого он и был впервые выделен.

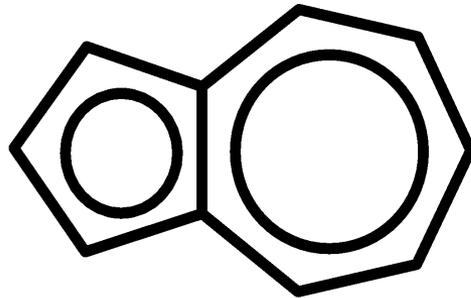
3.1.5 Бициклические сесквитерпеноиды

Образование бициклических структур в ряду сесквитерпеноидов возможно различными способами: с двумя шестизвенными циклами, с пяти- и семизвенным, с четырех- и девятизвенным и др. В зависимости от характера циклов и других особенностей структуры бициклические сесквитерпеноиды разделяют на ряд групп.

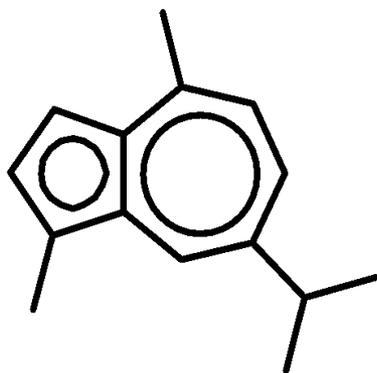
Рассмотрим эти соединения на примере азуленовой группы.

Группа азуленовых сесквитерпеноидов

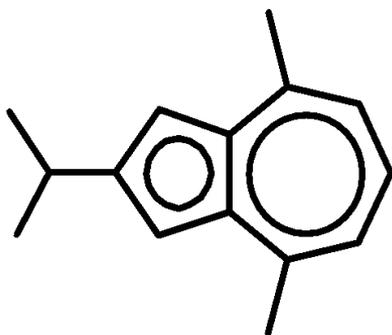
В основе структуры азуленовых сесквитерпеноидов лежит структура ароматического углеводорода **азулена**:



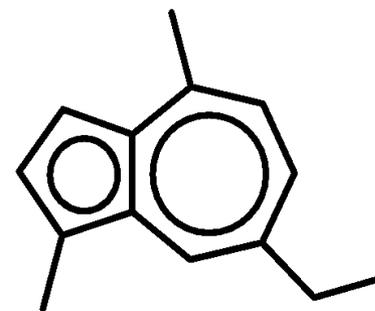
Распространенными в природе сесквитерпеноидами этой группы являются **гвайазулен**, **ветивазулен**, **хамазулен**:



гвайазулен



ветивазулен



хамазулен

Нахождение в природе, применение

Гвайазулен содержится в эфирных маслах некоторых видов полыни, **ветивазулен** обнаружен в масле ветиверии, **хамазулен** является одним из наиболее ценных компонентов масел ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla*) (до 18 %) и тысячелистника (до 25 %).

Азуленовые углеводороды являются интенсивно окрашенными в синий, фиолетовый, иногда зеленый цвет веществами и придают окраску эфирным маслам. Обладают ярко выраженными антибактериальными свойствами.

3.2 Дитерпеноиды

3.2.1 Общая характеристика

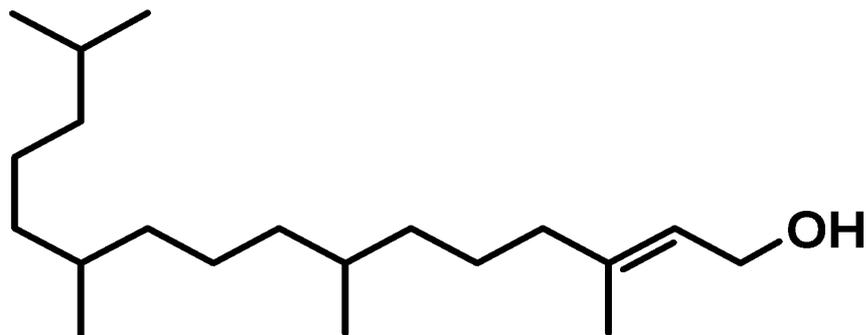
Углеродный скелет дитерпеноидов включает **20 атомов углерода** и построен последовательным соединением **четырёх** изопреновых фрагментов.

Дитерпеноиды **практически нелетучи** с **водяным паром** и в составе эфирных масел **встречаются**.

Благодаря **хорошей растворимости** в органических растворителях, дитерпеноиды **извлекаются** при переработке сырья **методом экстракции** и **присутствуют в конкретах**.

3.2.2 Ациклические дитерпеноиды

Наиболее известным соединением данной группы является спирт **фитол**.



фитол

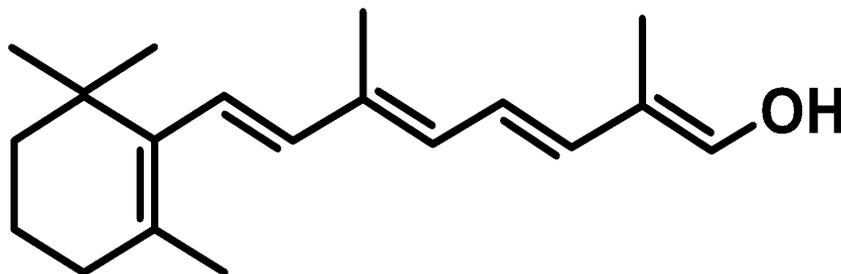
Нахождение в природе, применение

Фитол в виде сложного эфира пропионовой кислоты **входит в состав сложной молекулы хлорофилла** и таким образом присутствует в зеленых частях любых растений.

Фитол является также **структурной единицей молекул витаминов Е и К** и используется при их химическом синтезе.

3.2.3 Моноциклические дитерпеноиды

К моноциклическим дитерпеноидам относится спирт **ретинол**:



ретинол

Нахождение в природе, применение

Ретинол и его производные обладают высокой биологической активностью и известны как **витамин А**. Витамин А относится к жирорастворимым витаминам и содержится в продуктах животного происхождения – в сливочном масле, яичном желтке, печени.

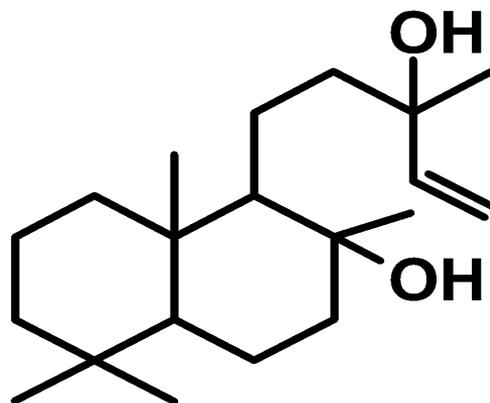
Витамин А играет важную роль в разнообразных биохимических процессах организма. Он необходим, в частности, для нормального функционирования зрительной системы. Широко применяется в составе косметических средств.

Ретинол неустойчив при хранении. Он легко окисляется воздухом, в особенности на свету.

В медицине, в качестве лекарственной формы, и в составе косметических средств витамин А используют в виде лучше хранящихся сложных эфиров ретинола – ацетата и пальмитата.

3.2.4 Бициклические дитерпеноиды

Склареол – двутретичный ненасыщенный гликоль содержащийся в шалфее мускатном (*Salvia Sclarea*).



склареол

Нахождение в природе, применение

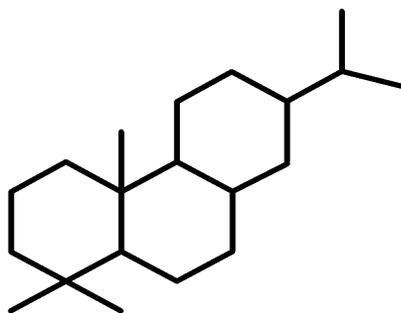
Склареол извлекают **экстракцией** углеводородными растворителями свежих соцветий шалфея мускатного или обезэфиренных отходов после паровой отгонки эфирного масла. Он является главным и наиболее ценным компонентом конкрета шалфея.

Используется для получения душистых веществ с запахом амбры - **амбриала**, в медицине и, в наибольших масштабах, для ароматизации табака.

3.2.5 Трициклические дитерпеноиды

Природным источником трициклических дитерпеноидов являются растительные смолы и бальзамы. **Терпентин или живица** – наиболее известный продукт, получаемый в промышленных масштабах **подсочкой** хвойных деревьев.

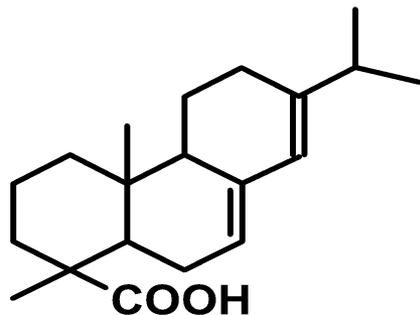
В состав живицы входят так называемые смоляные кислоты, в основе структуры которых лежит скелет **абиетана**:



Абиетан

Массовая доля смоляных кислот в живице составляет от 40 % до 65 %. Наряду с кислотами присутствуют смоляные спирты, дитерпеновые углеводороды, сесквитерпеновые углеводороды, а также монотерпеновые углеводороды (20 – 35 %). Таким образом, живица представляет собой растительный бальзам, где смолы (дитерпеноиды) растворены в эфирном масле (монотерпеновых углеводородах).

При переработке живицы, когда из нее отгоняют монотерпеновые углеводороды (скипидар), дитерпеновые кислоты в результате нагревания в значительной мере изомеризуются, превращаясь в **абиетиновую кислоту**:



абиетиновая кислота

Абиетиновая кислота является главной составной частью канифоли – кубового остатка дистилляции живицы сосны. Канифоль содержит до 92 % смоляных кислот и находит широкое применение. **Она входит в состав лаков, смесей для проклейки бумаги, используется в производстве мыла, сургуча и др.**

Смоляные кислоты преобладают также в смоле различных видов пихты.

Пихтовый бальзам в виде раствора в касторовом масле используют также в лечебных целях (обладает биогенностимулирующим, тонизирующим и дезодорирующим свойствами).

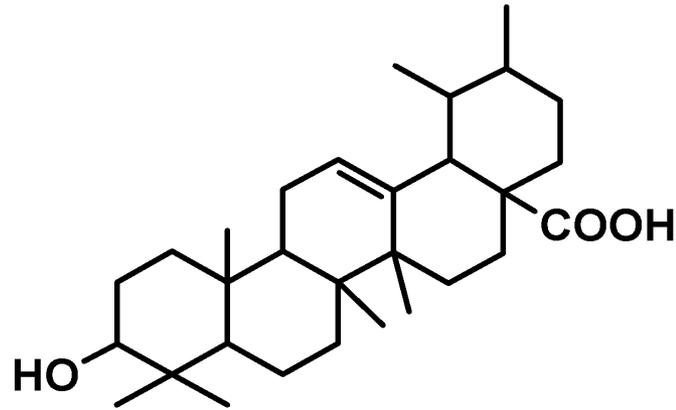
3.2.6 Тритерпеноиды

Тритерпеноиды содержат 30 атомов углерода; их молекулы построены из шести изопреновых фрагментов. Это нелетучие жидкости или воскоподобные вещества. Извлекаются из растительного сырья неполярными растворителями и присутствуют в конкретах.

Большинство **тритерпеноидов** в растениях находится в виде **гликозидов, относящихся к группе сапонинов**. Характерным свойством сапонинов является способность давать легкопенящиеся коллоидные растворы уже при концентрации 1 мг/дм^3 .

Сапонины содержатся во многих лекарственных растениях и обладают широким спектром **биологической активности**. Сапонины солодки, коры мыльного дерева, первоцвета весеннего применяют как отхаркивающие средства; сапонины хвоща полевого - при воспалительных процессах и в качестве мочегонного средства; сапонины женьшеня, аралии, элеутерококка обладают тонизирующим и стимулирующим действием, возбуждают центральную нервную систему. Некоторые сапонины применяют в качестве ингредиентов жидких мыл, шампуней, косметических эмульсий; в пищевой промышленности - в производстве шипучих напитков, пива, кондитерских изделий.

Широко известна урсоловая кислота, содержащаяся в восковом слое на листьях и плодах многих растений.



урсоловая кислота

Урсоловая кислота содержится в конкретах, полученных при переработке растительного сырья методом экстракции неполярными растворителями. Обладает биологической активностью. Является ценным компонентом косметических средств.

3.2.7 Тетратерпеноиды

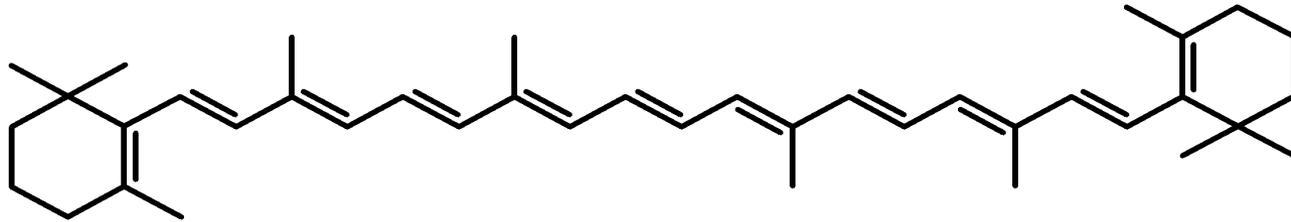
Углеродный скелет тетратерпеноидов содержит 40 атомов углерода и построен соединением двух дитерпеновых фрагментов по типу 4 – 4.

К тетратерпеноидам относятся каротиноиды – природные пигменты от желтого до красного цвета, синтезируемые высшими растениями, бактериями, грибами и другими организмами. Основная роль каротиноидов в растении – участие в фотосинтезе и защита хлоропластов зеленых растений от окисления на свету. Каротиноиды представлены полиненасыщенными углеводородами и их кислородсодержащими производными.

Каротиноидные углеводороды – **ликопин, α -**, **β -** и **γ -каротины** – наиболее широко распространены в высших растениях.

Кислородсодержащие каротиноиды носят название **ксантофиллы**.

Каротиноиды, содержащие хотя бы один цикл β -иононного типа, являются предшественниками витамина А, который образуется при расщеплении их молекул. **Наиболее ценным в этом отношении является β -каротин**, из молекулы которого может образоваться две молекулы **витамина А**. Из α - и γ -каротинов образуется только одна молекула витамина А; их А-витаминная активность примерно вдвое ниже.



β -каротин

Каротины стимулируют иммунную систему организма, защищают от фотодерматозов, являются антиоксидантами. Как предшественники витамина А играют важную роль в зрительных процессах.

В медицинской практике каротиноиды используют при лечении поражений кожных покровов, при язвенной болезни, для повышения устойчивости организма к воздействию ионизирующего излучения. Являются ценными компонентами косметических средств.