

РАЗДЕЛ 2 ТЕРПЕНОИДЫ

ТЕМА 2 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРПЕНОИДОВ

- 1 Общая характеристика терпеноидов
- 2 Биосинтез терпеноидов и их функции.
- 3 Гемитерпены и монотерпены.
- 4 Сесквитерпены и дитерпены.

1 Общая характеристика терпеноидов

Изопреноиды – обширный класс природных соединений, образующихся в организмах из мевалоновой кислоты, которая в микросомах клеток превращается в «пятиуглеродные фрагменты» со скелетом изопрена. Биосинтез изопреноидов – процесс последовательного соединения таких пятиуглеродных единиц в цепи и циклы различного строения, что приводит к необычайному структурному разнообразию изопреноидов. К изопреноидам относятся: терпены и их производные, стерины, стероиды, каротиноиды, смоляные кислоты, а также полиизопреноиды – натуральный каучук и гуттаперча. Ряд изопреноидов имеет важное биологическое значение: многие гормоны животных, растений и низших организмов, некоторые витамины, антибиотики и др. являются изопреноидами. Помимо углерода, водорода и кислорода в их состав могут входить азот, сера или галогены, образующие самые разнообразные функциональные группы.

Терпены – углеводороды, молекулы которых построены из изопреновых звеньев C_5H_8 , т. е. имеют состав $(C_5H_8)_n$, где $n = 2, 3, 4, \dots$; относятся к обширному классу природных соединений – изопреноидов.

Терпеноиды – различные производные терпенов, обычно кислородсодержащие (спирты, окиси, альдегиды, кетоны, кислоты и их эфиры). В настоящее время к терпеноидам обычно применяют термин терпены.

Терпены являются обязательной составной частью почти всех эфирных масел и обнаружены практически во всех тканях растений.

Выделяемые в результате жизнедеятельности растений терпены – основной источник поступления органического вещества в атмосферу.

Развитие химии терпенов и терпеноидов всегда шло в русле общего развития идей и теоретических представлений органической химии. В свою очередь, знания, полученные при выделении, установлении структуры и особенно химических свойств терпенов постоянно совершенствовались и пополняли экспериментальный аппарат и теоретические основы органической химии. Сложный состав выделяемых из растительного сырья эфирных масел, практически всегда представляющих собой смесь изомерных веществ с близкими физическими свойствами, вызвал на первоначальном этапе развития химии терпенов огромные трудности в получении индивидуальных соединений, свободных от примесей других веществ.

Терпены и терпеноиды содержатся в самых различных объектах животного и растительного происхождения, например, в скипидаре и талловых продуктах, получаемых целлюлозно-бумажной промышленностью. Экстрактивные вещества, выделяемые из листьев, плодов и других частей растений экстракци-

ей различными органическими растворителями, в значительной степени состоят из терпенов и терпеноидов. Особенно разнообразен состав терпеновых соединений, образуемых хвойными древесными породами. Понятие эфирные масла, примерами которых могут служить гераниевое и апельсиновое масла, относится в настоящее время лишь к продуктам, вырабатываемым в промышленном масштабе. Для получения эфирных масел могут применяться и другие, помимо экстракции, методы выделения, такие, как перегонка с водяным паром, отжим или поглощение твердыми жирами. Некоторые терпены вырабатываются не только растительными, но и животными организмами, к таким веществам относится тритерпеновый углеводород *скавален*. В растительных организмах он является биогенетическим предшественником различных тритерпеновых спиртов, например, *бетулина*, содержащегося в большом количестве в березовой коре, и *стеринов*. В животных организмах конечным продуктом метаболических превращений скавалена является очень важное биологически активное вещество – *холестерин*.

До недавнего времени терпены рассматривались как побочные или конечные продукты метаболизма растений, не имеющие специальной цели в общей схеме метаболизма. Сейчас установлено, что терпены могут являться исходными веществами для синтеза пигментов, сахаров, аминокислот. Они представляют собой промежуточные вещества при синтезе растительных стероидов, каротиноидов и хлорофилла. Ряд терпенов играет важную роль в физиологии и экологии растений, защищая их от поражения насекомыми.

Классификация терпенов. Терпены классифицируют:

1) *по числу изопреновых звеньев в молекуле*. По этому параметру они подразделяются на монотерпены (часто называемые просто терпенами), сесквитерпены, дитерпены, тритерпены и т. д. В природе наиболее распространены терпены, содержащие 2, 3, 4 и 6 изопреновых звеньев;

2) *по строению углеродного скелета*. В зависимости от строения углеродного скелета монотерпены подразделяют на три группы соединений. Это: ациклические, которые имеют открытую (нециклическую) углеродную цепь и содержат три двойных связи; моноциклические, содержащие один цикл и две двойные связи; бициклические, содержащие два цикла и одну двойную связь.

В основе номенклатуры терпенов лежат их исторически сложившиеся названия. Для ряда циклических структур эти названия приняты номенклатурой ИЮПАК. Приставка «нор» обозначает отсутствие метильной группы в скелете терпена, например, норборнан.

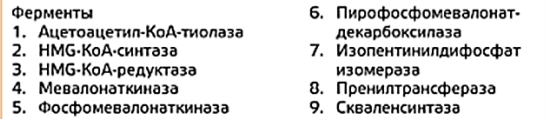
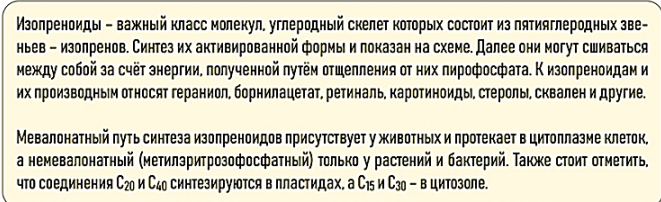
Многие из терпенов имеют асимметрический атом углерода и встречаются в природе в виде лево- и правовращающих стереоизомеров, обозначаемые как (–)- и (+)-формы, соответственно. В результате промышленной переработки получают, как правило, оптически недеятельные (+/–)-формы терпенов и терпеноидов.

2 Биосинтез терпеноидов и их функции

Биосинтез монотерпенов протекает в три стадии:

1-я – синтез мевалоновой кислоты;

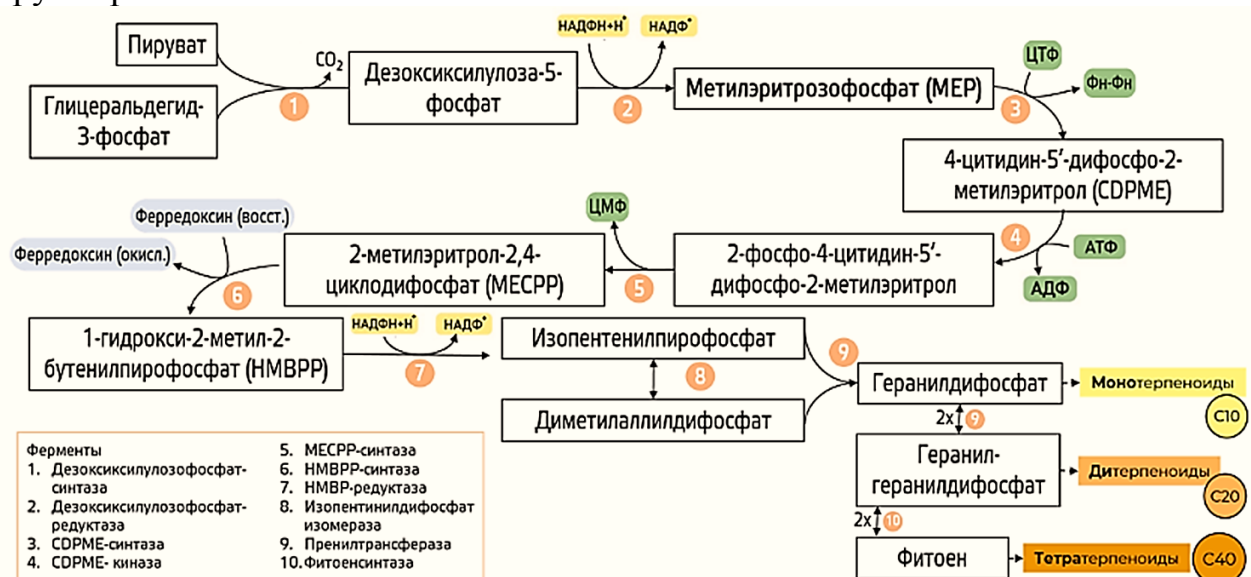
3-я – образование монотерпена.



новой кислоты. Затем под влиянием фермента киназы и АТФ мевалоновая кислота превращается в 5-фосфомевалоновую кислоту, взаимодействием с АТФ получается новый эфир – 5-пирофосфомевалоновая кислота. Далее происходит образование изопентенилпирофосфата. На завершающей стадии происходит изомеризация изопентенилпирофосфата в диметиаллилпирофосфат, а затем конденсация одной молекулы последнего с одной молекулой изопентенилпирофосфата (по типу «голова к хвосту») с образованием геранилпирофосфата.

Если реакционноспособная аллильная группа геранилпирофосфата атакует двойную связь другой молекулы изопентенилпирофосфата, то алифатическая цепь удлинится еще на один изопреновый остаток и по правилу «голова к хвосту» образуется ациклический сесквитерпен фарнезилпирофосфат.

Согласно «биогенетическому изопреновому правилу», терпеноидами являются соединения, изначально образованные комбинацией изопреновых фрагментов, в результате которых возникает гераниол, фарнезол, геранилгераниол, сквален и другие алифатические соединения этого типа. Прочие терпеноиды могут быть получены из этих алифатических предшественников путем обычных реакций циклизации, а в некоторых случаях путем циклизации с перегруппировкой.



Таким образом, универсальным биологическим предшественником всех терпенов является мевалоновая кислота.

Функции терпеноидов. Основная масса растительных терпенов, насчитывающая десятки тысяч соединений, образуется на конечных этапах специализированного (вторичного) обмена растений, и функции этих многочисленных терпеновых соединений до сих пор окончательно не выявлены. Считают, что главная роль этих соединений – экологическая, обеспечивающая выживание растений при неблагоприятных воздействиях окружающей среды и предохранении их от действия патогенных микробов, грибов, насекомых.

Терпеновые соединения являются активными участниками обменных процессов, протекающих в растительном организме, о чем свидетельствует их высокая реакционная способность. Некоторые терпены регулируют активность генов растений и обладают хроматофорной системой (хроматофоры – пигмент-

содержащие и светоотражающие клетки), могут, поглощая лучистую энергию, участвовать в фотохимических реакциях. Углеродные цепи отдельных терпеноидов являются ключевыми промежуточными продуктами на пути биосинтеза таких биологически активных веществ, как стероидные гормоны, ферменты, антиокислители, витамины D, E, K, желчные кислоты.

Летучие терпеноиды защищают растение от излишнего испарения и солнечной радиации. Под влиянием обработки растений терпенами испарение воды у растений снижается.

В последнее время экспериментально доказана огромная роль терпенов во взаимоотношениях растений с насекомыми. Секреторные терпены выступают в качестве вкусовых или обонятельных аттрактантов для определенного вида насекомых-опылителей и отпугивают насекомых-фитофагов. Интересно, что скопление выделительных структур у растений приурочено в основном к молодым побегам, что защищает от поедания насекомыми в первую очередь почки и сохраняет образовательные центры. Поражение тканей растений насекомым может являться «спусковым крючком» для высвобождения летучих соединений, участвующих в привлечении природных врагов насекомых.

Многие гормоны, имеющие растительное происхождение, относятся к терпеноидам. Сквален – ациклический полиненасыщенный жидкий углеводород состава $C_{30}H_{50}$ с температурой кипения $242\text{ }^{\circ}\text{C}$, растворимый во многих органических растворителях. Он является промежуточным продуктом в метаболизме тритерпеноидов и стероидов. Сквален вырабатывается не только растениями, но и животными организмами.

В животных организмах конечным продуктом метаболических превращений сквалена является очень важное биологически активное вещество – *холестерин*.

В растительных организмах сквален является биогенетическим редше-ственником различных тритерпеновых спиртов, например, бетулина, содержащегося в большом количестве в березовой коре, и стеринов.

Тритерпеновые кислоты встречаются в растениях в плодах и листьях клюквы, облепихи, брусники. Важные растительные пигменты – каротин (про-витамин A) и ликопин (каротиноидный пигмент, определяющий окраску пло-дов томатов), которые являются тетратерпенами.

3 Гемитерпены и монотерпены

Гемитерпены (монопрены или монопренолы) – самый маленький класс самых маленьких изопреноидов, был выделен в качестве самостоятельного со-всем недавно по причине их немногочисленности, сомнительности отнесения некоторых природных соединений к изопреноидам вообще, а также в связи с тем, что некоторые соединения такой структуры были найдены в природных источниках только в последнее время.

Простейший и фундаментальный представитель ряда гемитерпенов, а точнее сказать, корневое соединение изопреноидов вообще, изопрен – углево-дород, производимый современной промышленностью в тысячах и тысячах тонн и составляющий основу современного производства каучуков, – в природ-

ных объектах был найден повсеместно, хотя и в очень малых дозах, с помощью высокоэффективной масс-спектрометрии. Но так как очень многие растения синтезируют его и синтезируют постоянно, то оказалось, что по массе это весьма значительное количество – порядка нескольких сотен миллионов тонн изопрена в год выделяется в атмосферу из всех природных источников (от 175 до 452×10^{12} г, по оценкам разных ученых). Это немало даже в масштабах Земли. Синтезируется и выделяется в атмосферу изопрен высшими растениями, гетеротрофными бактериями, плесневыми грибами, морским фитопланктоном, водорослями и животными. Для высших растений показана прямая зависимость количества продуцируемого изопрена в первую очередь от освещения и температуры. Выделения изопрена большими массивами растений (лесов) ответственны за «легкую дымку» некоторых регионов, таких как «Smoky Mountains» или Горный Алтай, за что последний часто называют «Голубой Алтай».

В следовых же количествах и также во всех растениях, да и не только в растениях, присутствуют фосфорилированные монопренолы, изопентилпирофосфат и диметилаллилпирофосфат – ключевые соединения в сценарии образования всех изопреноидов как мевалонowego, так и мевалон-независимого путей биосинтеза. В тех природных источниках, где эти вещества не обнаружены, но найдены изопреноиды более высокой степени конденсации (монотерпены, сесквитерпены и т.д.), будет законным подразумевать их присутствие в любых ничтожных концентрациях в качестве обязательных интермедиатов.

В растениях часто обнаруживают связанные **гемитерпены**, т.е. соединения другого класса, содержащие изо- C_5 -заместитель, это некоторые алкалоиды, пурины, пирановые гетероциклы. Во всех растениях присутствуют фосфорилированные гемитерпены – D^2 -изопентилпирофосфат и D^3 -изопентилпирофосфат, они являются ключевыми в биосинтезе всех терпенов.

Формально (т.е. на основании структуры углеродного скелета) к гемитерпенам могут быть отнесены часто встречаемые в природных объектах кислоты: изовалериановая, тиглиновая, ангелиновая, итаксовая и другие, следовательно, им присущи химические свойства карбоновых кислот: реакция с металлами или их основными гидроксидами, этерификация, образование амидов.

Изовалериановая кислота – одноосновная предельная разветвлённая карбоновая кислота, один из изомеров валериановой кислоты. Соли и эфиры называются изовалератами.

Содержится в корневищах валерианы лекарственной в свободном виде, в составе борнилизовалерианата, в виде валепотриатов – негликозидных иридоидных соединений со сложноэфирной связью. Также обнаружена в чайном дереве, хмеле, эфирных маслах ряда цитрусовых и др.

В числе других коротких карбоновых кислот (летучих кислот) вырабатывается анаэробными бактериями (*Propionibacterium*) в ходе реакций брожения белкового субстрата, обуславливая запах пота (точнее, потных стоп или несвежих носков), некоторых сортов сыра.

Используется для получения лекарственных препаратов седативного действия – валидола (раствор ментола в ментоловом эфире изовалериановой кис-

лоты), бромурала (бромизовалериановая кислота), валокордина, валосердина, корвалола (содержат этиловый эфир α -бромизовалериановой кислоты).

Многие сложные эфиры изовалериановой кислоты обладают фруктовыми запахами и используются как ароматизаторы в пищевой и парфюмерной промышленности. Этиловый эфир имеет фруктово-винный запах, при разбавлении яблочный, изоамиловый – спелых яблок, гексиловый – незрелых фруктов или табачных листьев, бензиловый – фруктово-цветочный, фенилэтиловый – фруктовый с нотой розы.

Монотерпены – природные углеводороды, образованные сочетанием двух изопреновых фрагментов и, соответственно, общей формулой $C_{10}H_{16}$.

Терпеноиды – кислородные производные монотерпенов – называются монотерпеноидами.

Структура и свойства. По структуре монотерпены делятся на две большие группы: ациклические, с открытой углеродной цепью (например, мирцен, оцимен) и циклические, которые могут содержать как один цикл (лимонен), так и несколько (фенхены, пинены); некоторые бициклические монотерпены содержат циклопропановые циклы (сабинен).

Нахождение в природе. Монотерпены и монотерпеноиды являются основными компонентами многих эфирных масел, у хвойных монотерпены являются основными компонентами летучей фракции живицы – скипидара.

Среди них наиболее распространены пинены (скипидар из сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* содержит до 78 % пиненов) и лимонен (до 90 % в эфирных маслах цитрусовых). Они обладают антисептическим, болеутоляющим и согревающим кожу действием, но при длительном использовании вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

Монотерпены встречаются в очень многих эфирных маслах, например: камфен в масле можжевельника, петигрейн в масле сосны и др.; дипентен в масле бергамота, кориандра, сладкого укропа, лимона и др.; лимонен в масле бергамота, тмина, моркови, сладкого укропа, лимона, нероли, апельсина и др.; пинен в масле кориандра, кипариса, эвкалипта, сладкого укропа, сосны, розмарина и др.; силвестрен в масле кипариса, сосны и во многих других древесных маслах.

Мирцен содержится в эфирных маслах (особенно в масле хмеля – до 50%) и в скипидаре. Особенно много мирцена содержится в укропе, кориандре, багульнике. Мирцен используется в синтезе душистых веществ (линалоола, гераниола, мирценаля, флориона, циклоналя).

Линалоол выделяют из природных эфирных масел: кориандрол – из кориандра, ликареол – из масла мускатного шалфея, лавандового масла. ($\pm$)-Линалоол (мирценол) – гидролизом продукта присоединения хлороводорода к мирцену, гидрированием дегидролиналоола. Из линалоола получают линалилацетат (сложный эфир линалоола и уксусной кислоты с запахом ландыша. Линалоол и его эфир используют для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий. Линалоол, который содержится в шампунях, кондиционерах, мыле и моющих средствах, может вызывать аллергию и экзему у значительно большей доли людей, чем считалось ранее.

Цитраль – бесцветная или светло-жёлтая вязкая жидкость с сильным запахом лимона. Цитраль существует в основном в виде двух изомеров – гераниала и нерала. Изоцитраль встречается в малых количествах. Цитраль содержится в эфирном масле лимонного сорго (лемонграссовом масле, до 85 %), масле кубебы (до 75 %), лимонном, эвкалиптовом и некоторых других эфирных маслах. Цитраль выделяют из эфирных масел: окислением кориандрового масла; взаимодействием геранилхлорида с уротропином. Цитраль используют как душистое вещество в парфюмерии и как ароматизатор в пищевой промышленности; как антисептик и противовоспалительное средство; как сырьё при получении витамина А; при получении многих душистых веществ (иононов, гераниола, цитронеллола и др.). Входит в состав лекарства для глаз, понижает кровяное давление. Несмотря на широкое использование цитраля в педиатрической практике при внутричерепных гипертензиях, для этого применения отсутствуют какие-либо научные обоснования.

Пинен – бициклический терпен (монотерпен). Известны 3 изомера, отличающихся положением двойной связи. Название пиненов происходит от слова *Pinus* – сосна. Это важный компонент смолы хвойных деревьев, скипидара; эфирные масла многих растений содержат пинены. Пинены хорошо распознаются насекомыми и являются важным регулятором их химической коммуникации (см. хеморецепция). Пинены – важный компонент для синтеза камфоры и многих других веществ, часто трансформация пиненов производится с помощью окисления с применением селективных катализаторов.

Лимонен – углеводород группы терпенов. Существует в виде двух оптически активных форм – энантиомеров и в виде рацемической смеси, которую раньше считали одним веществом (дипентен). При нагревании до 300 °С оптически активные формы лимонена рацемизируются в дипентен, при высоких температурах (пропускание паров над раскалённой металлической поверхностью) разлагается с образованием изопрена.

Лимонен окисляется по аллильному положению циклогексенового ядра до карвона, однако в промышленности карвон синтезируют из лимонена нитрованием нитрозилхлоридом с последующим гидролизом образовавшегося оксима карвона. Дегидрирование лимонена в присутствии серы ведёт к образованию цимола. Лимонен образуется из геранилфосфата через циклизацию промежуточно образующегося карбокатиона. Содержится во многих эфирных маслах (в эфирных маслах цитрусовых до 90 % D-лимонена) и в скипидаре (4-6 % дипентена в скипидаре из живицы сосны обыкновенной. D-лимонен ((R)-энантиомер) обладает выраженным цитрусовым запахом и используется в качестве отдушки в парфюмерии и в производстве ароматизаторов. Запах L-лимонена напоминает запах хвои, этот энантиомер также используется в качестве отдушки. Обсуждаются его возможные канцерогенные свойства.

Терпинены являются бесцветными подвижными жидкостями с лимонным запахом, хорошо растворимы в органических неполярных растворителях и этаноле; нерастворимы в воде. В природе α- и γ-терпинены содержатся в укропном, кардамоновом, майорановом, кориандровом, тминном эфирных маслах.

Туйон был найден в некоторых растениях, таких как туя (отсюда – название туйона), кипарис, можжевельник, пижма, шалфей и горькая полынь. Туйон является одним из двух важнейших действующих компонентов абсента наряду с этиловым спиртом. В последнее время наличие туйона в эфирных маслах и ароматизаторах рассматривается как нежелательное явление. Повышенную токсичность ряда эфирных масел связывают с наличием туйона, в связи с чем на такие масла введены ограничения на использование для пищевых целей и ароматерапии.

4 Сесквитерпены и дитерпены

Сесквитерпены (от сескви-, «полтора», также полутерпены) – обширная группа органических соединений класса терпенов, в состав которой входят углеводороды от $C_{15}H_{24}$ до $C_{30}H_{48}$, а также их кислородные производные – спирты, альдегиды, кетоны (последние обычно называются сесквитерпеноидами). Наиболее широко распространены в растениях из семейств *Magnoliaceae*, *Rutaceae*, *Cornaceae* и *Asteraceae*, также найдены и в секреторных выделениях насекомых.

Сесквитерпены классифицируются по степени циклизации углеродного скелета, однако из-за того, что число соединений и структурных вариантов в ряду сесквитерпенов большое количество, также учитывается и пространственная структура молекулы. Классификацию данной группы веществ обычно проводят по группам:

- алифатические сесквитерпены – имеют 4 двойные связи (соединения типа фарнезана, например, β -фарнезен, фарнезол, неролидол);
- моноциклические сесквитерпены – имеют 3 двойные связи (соединения групп: бисаболана, например, α - и β -бисаболены, куркумен; гумулана, например, α -гумулен; элемана, например, δ - и γ -элемены; гермакрана, например, гермакрен-D);
- бициклические сесквитерпены – 2 двойные связи (разделяются на группы: кадинана, например, α -, γ -, δ - и ϵ -кадинены; муrolана, например, α -, γ - и ϵ -муrolены; булгарана, например, ϵ -булагарен; аморфана, например α -аморфен; селинана, например α -селинен, сибирен; кариофиллана, например, кариофиллен);
- трициклические сесквитерпены – 1 двойная связь (делятся на группы: лонгифолана, например, лонгифолен, изолонгифолен, α -лонгипинен; илангана, например, α - и β -илангены; копана, например, α - и β -копаены).

Полутерпены представляют собой вязкие жидкости или легкоплавкие кристаллические вещества с запахом, который определяет растения, в которых они содержатся. Многие сесквитерпены и их производные биологически активны.

Основной способ получения сесквитерпенов из природного сырья – ректификация, газо-жидкостная и адсорбционная хроматография либо сочетание этих методов.

Применяются в парфюмерии как душистые вещества и фиксаторы запахов, а также в медицине, например, в качестве антигельминтных средств. Также используются в роли регуляторов роста растений, компонентов феромонов насекомых и как биохимические маркеры нефти для прогнозирования её запасов.

Сесквитерпены, как и монотерпены, могут быть алифатическими и циклическими. Среди сесквитерпенов известны хамазулен (основное действующее вещество эфирного масла ромашки), ледол (компонент эфирного масла багульника), неролидон (содержится в эфирном масле цветков апельсина и в перуанском бальзаме).

Дитерпены – органические соединения группы терпенов, состоящие из 4 изопреновых звеньев. Общая формула $C_{20}H_{32}$, $(C_{10}H_{16})_2$. Кислородсодержащие производные дитерпенов называют дитерпеноидами. Входят в состав смол хвойных растений, камедей, эфирных масел. Дитерпеноидом является ретинол (витамин А), содержащийся как в растительных, так и в животных организмах.

Нерастворимы в воде, растворимы в органических растворителях, особенно неполярных. Обладают большей молекулярной массой, чем моно- и сесквитерпены, поэтому имеют более высокую температуру кипения ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) и труднее перегоняются с водяным паром.

Примеры дитерпенов: фитол, таксол, форбол, касбен (фитоалексин клещевины обыкновенной), каурен, абиетовая кислота, кафестрол, гиббереллины.

Дитерпены и дитерпеноиды по числу углеродных колец подразделяются следующим образом: ациклические, моноциклические, бициклические, трициклические и тетрациклические.

Фитол (от др.-греч. φύτον – растение) – ациклическое алифатическое органическое химическое соединение с структурной формулой $C_{20}H_{40}O$, относится к однонасыщенным дитерпенам, основу которых составляют остатки изопрена. Входит в состав хлорофилла, витамина Е, витамина К1 как заместитель фитил. Служит стимулятором роста для молочнокислых бактерий.

Ретинол – моноциклический дитерпен, является жирорастворимым, поэтому для его усваивания пищевым трактом требуются жиры, а также минеральные вещества. В организме его запасы остаются достаточно долго, чтобы не пополнять их каждый день. Существует две формы этого витамина: это готовый витамин А (ретинол) и провитамин А (каротин), который в организме человека превращается в витамин А, поэтому его можно считать растительной формой витамина А. При недостатке витамина А на коже образуются трещины, секутся волосы и слоятся ногти. Витамин А имеет бледно-жёлтый цвет, который образуется из красного растительного пигмента бета-каротина.

Бициклические дитерпеноиды, в частности, обнаружены в плодах витекса священного.

Трициклические дитерпеноиды чаще всего содержатся в хвойных, в частности, производные абиетана (абиетиновая кислота) и таксана (в различных представителях рода тисовых).

Род *Taxus* вызывает большой интерес из-за содержания в нем сложных дитерпенов – таксанов. особенно таксола (известного также как дженерик пакли-

таксел и зарегистрированного под торговой маркой таксол. Начиная с открытия таксола, большая часть усилий была направлена на увеличение его экстракции. Серьезным препятствием является низкая концентрация (0,001-0,05 %) таксола даже в наиболее продуктивных видах, *T. brevifolia*.

Необходимо взять 10000 кг коры *Taxus* или 3000 деревьев тиса для получения 1 кг препарата, а онкобольному необходимо примерно 2,5-3 г паклитаксела, для лечения каждого пациента требуется около восьми 60-летних деревьев тиса. Экстракция таксола из деревьев тиса требует сложных систем и специфических методов очистки с использованием современных и дорогих технологий. Альтернативным и экологичным источником таксола и его аналогов являются клеточные культуры растений. Этот метод предлагает несколько преимуществ: независимость от погоды, времени года или загрязнения, материал можно выращивать независимо от оригинала и отдаленно от места произрастания.

Тетрациклическими дитерпеноидами являются гиббереллины и андромедотоксин.

Гиббереллины – группа фитогормонов дитерпеновой природы, которые выполняют в растениях разнообразные функции, связанные с контролем удлинения гипокотилия, прорастания семян, зацветания и т. д. В контроле большинства морфогенетических процессов гиббереллины действуют в одном направлении с ауксинами и являются антагонистами цитокининов и абсцизовой кислоты (АБК).

У растений, грибов и бактерий найдено 136 различных, близких по строению, веществ, относимых к группе гиббереллинов. Таким образом, гиббереллины – самый обширный класс фитогормонов. Гиббереллины являются дитерпеноидами, они могут иметь тетра- или пентациклическую структуру (дополнительное пятичленное лактонное кольцо) и соответственно содержат 20 (C20-гиббереллины, например, ГК12) или 19 (C19-гиббереллины) атомов углерода. Большинство гиббереллинов – кислоты и поэтому принято обозначение ГК (гибберелловая кислота) с индексом, означающим порядок открытия, например, ГК1, ГК3. Индекс никаким образом не отражает близость химической структуры или положения в метаболических путях. Несмотря на многообразие гиббереллинов, значительной биологической активностью обладает несколько соединений (ГК4, ГК1, ГК7, ГК3), остальные являются предшественниками биосинтеза или неактивными формами. В экспериментальной работе наиболее часто используется ГК3. Гиббереллины неустойчивы и быстро разрушаются в кислой или щелочной среде.

Гиббереллины открыты японским учёным Е. Куросава (1926) при исследовании болезни риса (чрезмерном его росте), вызываемой грибом *Gibberella fujikuroi*, поражающего посевы риса и вызывающего специфическое заболевание, при котором растения имеют аномально удлиненные междоузлия и низкую продукцию семян. В 1935 г. японский учёный Т. Ябута выделил гиббереллины из этого гриба в кристаллическом виде и дал им существующее название.

Андромедотоксин, или Ацетиландромедол, или Родотоксин, – органическое соединение, фитотоксин, гликозид, присутствующий в вегетативных и генеративных частях многих растений семейства Вересковые (Ericaceae).

Андромедотоксин полигидроксилированный циклический дитерпен. Относится к нейротоксинам. Его токсичность обусловлена тем, что он нарушает работу клеточных рецепторов. Воздействие этого гликозида является двухфазным: сначала он возбуждает центральную нервную систему, а затем её угнетает, что может привести к летальному исходу.

Название «андромедотоксин» образовано от научного (латинского) названия рода *Andromeda* (Подбел); сейчас это монотипный род, ранее же в него включалось множество видов, согласно современным представлениям относимые к другим родам семейства Вересковые, – многие из них содержат этот гликозид.

Наиболее часто случаи отравления наблюдаются у животных (коз, овец, крупного рогатого скота), которые во время выпаса поедают растения, содержащие этот токсин: подбел обыкновенный (*Andromeda polifolia*), хамедафне обыкновенную (*Chamaedaphne calyculata*), различные виды рододендрона (*Rhododendron*), пиериса (*Pieris*) и др. Поскольку некоторые из этих растений используются как декоративные, отравления животных могут случаться и не только при выпасе. Следует также учитывать, что отравление может наступить и при поедании высушенных частей этих растений.

Поскольку андромедотоксин может присутствовать и в нектаре, выделяемом цветками растений, мёд также может содержать андромедотоксин, что иногда приводит и к отравлению людей.

Плиний Старший и позже Страбон в своих исторических сочинениях рассказывают об использовании жителями, обитавшими в окрестностях Чёрного моря, мёда, содержащего значительные дозы андромедотоксина, против вражеских армий: армии Ксенофонта в 401 г. до н. э. и армии Помпея в 69 г. до н. э. В Причерноморье растут два медоносных растения, от которых можно получить такой мёд: Рододендрон жёлтый (*Rhododendron luteum*) и Рододендрон понтийский (*Rhododendron ponticum*).

ТЕМА 3 ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ ТЕРПЕНОИДОВ (ТРИ, ТЕТРА И ПОЛИТЕРПЕНОИДЫ)

- 1 Три-, тетра- и политерпеноиды.
- 2 Эфирные масла и эфирномасличные растения.
- 3 Растительные смолы, гутта и каучук.

1 Три-, тетра- и политерпеноиды.

Тритерпены – $C_{30}H_{48}$, $(C_{10}H_{16})_3$. Углеродный скелет тетратерпеноидов содержит 40 атомов углерода и построен соединением двух дитерпеновых фрагментов по типу 4-4. К политерпенам относятся полипренолы, каучук и гуттаперча.

Тритерпеноиды отличаются от всех предыдущих групп изопреноидов, во-первых – меньшим разнообразием структурных типов, во-вторых – большим распространением в разнообразных организмах: их находят в растениях, в микроорганизмах, в животных, в морских организмах и в органических геологиче-

ских сферах (нефть, осадочные породы) Следующая особенность этих соединений – некоторые тритерпеноиды претерпевают деградацию углеродного скелета, причем иногда весьма существенную – от C_{30} до C_{18} . Эти деградированные тритерпены образуют группу соединений специфической и очень важной физиологической активности под общим названием стероиды, которые характерны, в основном, для высших животных и человека, в том числе.

Сквален – единственный ациклический тритерпен, он же основополагающий тритерпен всего класса тритерпеноидов. Этот изопреноид найден во многих растениях, микроорганизмах, животных (в том числе, морских). Сквален – бесцветная вязкая жидкость. Легко растворим в петролейном эфире, диэтиловом эфире, ацетоне. Плохо растворим в уксусной кислоте и этаноле. В воде нерастворим.

Сквален впервые обнаружен в 1916 г. в печени акулы. Впоследствии он был также найден в некоторых растительных маслах (оливковом, хлопковом, льняном, амарантовом, аргановом), масле из зародышей пшеницы, во многих растительных и животных тканях, в ряде микроорганизмов.

Биосинтез сквалена производится из мевалоновой кислоты. В процессе биосинтеза мевалоновая кислота превращается в фарнезилпирофосфат, который под действием скваленсинтетазы в присутствии тиамина переходит в сквален.

Сквален является промежуточным соединением в биологическом синтезе стероидов, в том числе и холестерина (через ланостерол), и участвует в обмене веществ.

Растительные тритерпены, повсеместно встречающиеся в различных растениях, обычно накапливаются в последних в виде эфиров различных кислот или в виде гликозидов. В последнем случае они образуют так называемые стероидные сапонины, а тритерпены, участвующие в этих образованиях, выделяют в группу сапогенинов.

Самое большое количество тритерпеновых сапогенинов приходится на тип олеонена – более 50 %. Достаточно часто встречается сапонины манестановой и даммарановой структуры.

Соответствующие сапонины образуются О-гликозидной связью своего спиртового гидроксила с самыми различными углеводами, моносахаридами и олигосахаридами; при наличии других гидроксильных групп (в том числе, карбоксильных) возможно гликозилирование тритерпеноида и с их участием.

Гликозиды тритерпеноидов, т.е. сапонины, являются поверхностно-активными веществами, образуют устойчивую мыльную пену, обладают гемолитическим действием, ядовиты для животных дышащих жабрами. Многие тритерпеновые гликозиды являются активными компонентами лекарственных растений восточной медицины, обеспечивая им противовоспалительный эффект, цитотоксическое действие и др.

Гопаноиды – пентациклические тритерпены. Соединения гопана впервые были выделены из смолы «даммара» (группа природных смол, продуцируемых деревьями семейства *Dipterocarpaceae*, произрастающих в Малайзии и Индонезии).

Название «гопан» происходит от названия рода растений Нореа, из которых получалась смола, а он, в свою очередь, назван по имени шотландского ботаника Джона Хоупа. В дальнейшем гопаноиды были обнаружены в природе в большом количестве в различных бактериях и других примитивных организмах. Некоторые гопаноиды обнаруживаются в резервуарах с горючим, где они используются как биологические маркеры. Гопаноиды не обнаружены в составе архей.

Гопаноиды изменяют такие свойства клеточной мембраны, как вязкость и структура липидных микродоменов, изменяя проницаемость, жесткость и другие характеристики мембран у бактерий, аналогично тому, как стерины (например, холестерин) изменяют свойства мембран эукариотов. У многих бактерий гопаноиды изменяют проницаемость клеточной мембраны в ответ на различные экстремальные внешние воздействия. Они образуются в гифах (спороносных структурах) почвенной бактерии *Streptomyces*, благодаря чему минимизируется утечка влаги в атмосферу. У актиномицета *Frankia* гопаноиды в мембранах ограничивают поступление кислорода, увеличивая плотность липидного бислоя.

Гопаноиды, вероятно, наиболее часто встречающиеся природные продукты на земле, они присутствуют в органическом веществе всех осадков, независимо от их возраста, происхождения или природы и поэтому являются полезными биомаркерами различных окаменелостей в палеонтологии и геологии.

Гопаноиды, включая 2- α -метилгопан, из фотосинтетических бактерий (цианобактерий) были открыты Роджером Саммонсом и его сотрудниками в окаменелостях возрастом 2,7 млрд. лет в Австралии. Присутствие в этих породах большого количества 2- α -метилгопана свидетельствует о том, что кислородный фотосинтез существовал уже 2,7 млрд. лет назад, задолго до «кислородной катастрофы».

Тетратерпены включают одну единственную структурную группу – каротиноиды.

Каротиноиды – природные пигменты от желтого до красно-оранжевого цвета, синтезируемые бактериями, водорослями, грибами, высшими растениями, некоторыми губками, кораллами и др. организмами; обуславливают окраску цветов и плодов.

Молекулы всех каротиноидов представляют собой полиеновые сопряженные системы, система сопряжения которых, как минимум, составляет девять олефиновых фрагментов, а чаще – десять или одиннадцать таких фрагментов, т.е. это мощная делокализованная π -система (исключение – фитоин и фитофлуин, имеющие три и пять сопряженных двойных связей соответственно).

Все каротиноиды можно разделить на три группы:

1. Каротиноиды ациклической структуры;
2. Дидиклогексановые каротиноиды, молекулы которых на концах углеводородной цепочки имеют два циклогексановых фрагмента;
3. Моноциклогексановые каротиноиды, имеющие только на одном конце цепи циклогексановый фрагмент.

Ликопин – каротиноидный пигмент, определяющий окраску плодов некоторых растений, например, томатов, гуавы, арбуза. Нерастворим в воде. Содержится во многих красно-оранжевых частях растений, это главный компонент, определяющий красный цвет плодов томатов. Ликопин является нециклическим изомером бета-каротина. Защищает части растения от солнечного света и окислительного стресса. В клетках растений ликопин выступает как предшественник всех остальных каротиноидов, включая бета-каротин.

Структурно ликопин представляет собой тетратерпен, собранный из восьми изопреновых единиц. Наличие 11 сопряженных двойных связей обуславливает светопоглощающее свойство ликопина и его способность к легкому окислению. При окислении ликопин дает эпоксиды различного состава. Ликопин поглощает все длины волн видимого света, кроме самых длинных, поэтому он имеет красную окраску.

В растениях и фотосинтетических бактериях ликопин синтезируется в виде полностью-транс-изомера, но в общей сложности возможно существование 72 геометрических стереоизомеров молекулы ликопина.

Виолаксантин – природный ксантофилл оранжевого цвета, который присутствует во всех растениях и водорослях. Участвует в виолаксантиновом цикле, выполняет антенную функцию. Синтезируется из зеаксантина при помощи фермента эпоксидазы в строме хлоропласта. Участвует в переносе энергии на хлорофилл а антенных комплексов. При низком освещении и ночью происходит синтез виолаксантина из зеаксантина через промежуточный продукт антераксантина. Таким образом, растение настраивает свой фотосинтетический аппарат для поглощения света низкой интенсивности, который преобладает в утренние часы.

Виолаксантин используется как пищевая добавка. Это пищевой краситель, запрещенный к использованию в Евросоюзе или США, но разрешенный в Австралии и Новой Зеландии.

2 Эфирные масла и эфирномасличные растения.

Эфирные масла – летучие, с характерным сильным запахом и вкусом, маслоподобные (маслянистые), нерастворимые в воде, в основном бесцветные или слабо окрашенные жидкости. В отличие от настоящих жиров большинство эфирных масел, состоящих из легких фракций, не оставляют жировых пятен на бумаге, потому что испаряются (улетучиваются) уже при комнатной температуре. Если на производстве оставляют тяжелые фракции политерпенов в эфирных маслах (которые обычно уходят в фармацевтическую промышленность), то масла будут испаряться лишь частично.

Эфирные масла образуются в растениях. Имеют чрезвычайно сильные физиологические и фармакологические свойства. В чистом виде их получают перегонкой с водяным паром, поглощая жирами, кое-где выжимают под прессом или же экстрагируют жидкой углекислотой и другими растворителями. В фитотерапии (ароматерапии и т. п.) их употребляют не только очищенными, например, для ингаляций, но и в настойках (эссенциях), которые делают на

спирте, учитывая нерастворимость терпенов в воде, или в напарах, как скажем, это делают с листьями шалфея или эвкалипта для полоскания.

Большинство эфирных масел хорошо растворяются спиртом (растворимость эфирных масел в спирте сильно зависит от его крепости), бензином, эфиром, липидами и жирными маслами, восками и другими липофильными веществами, и в таких формах очень широко используются в парфюмерии. Эфирные масла находят также применение в пищевой промышленности – в пряностях и специях.

Эфирные масла различают и называют, исходя из растений, из которых их получают: мятное, лавандовое, розовое и прочие. Каждое из них представляет смесь нескольких (часто более) отдельных химических соединений – терпенов и их производных (терпеноидов). Терпены – углеводороды и характерны тем, что в молекулах у них много ненасыщенных углеродных связей, которые обуславливают высокую химическую активность этих веществ.

В состав эфирных масел входят терпены и терпеноиды, ароматические соединения, предельные и непредельные углеводороды, альдегиды, органические кислоты и спирты, их сложные эфиры, а также гетероциклические соединения, амины, фенолы, органические сульфиды, оксиды и др.

Состав эфирных масел зависит от вида растения, его хемотипа, погодных условий в год сбора, условий хранения сырья, способа извлечения эфирных масел, а также нередко от длительности и условий хранения.

Эфирные масла образуются во всех частях растений, но количественное распределение их по частям растения обычно неодинаково. Листья, цветки, почки, плоды, корни и корневища являются в большинстве случаев местом наибольшего накопления эфирных масел.

Содержание эфирных масел для различных растений может составлять от тысячных долей процента до 5-6 %, а для некоторых видов сырья, например, бутонов гвоздичного дерева – около 20 %.

В живых тканях растений эфирные масла могут быть рассеяны диффузно по всем клеткам ткани в растворенном или эмульгированном состоянии в цитоплазме или клеточном соке, однако чаще всего они накапливаются в особых образованиях, обнаруживаемых под микроскопом.

Различают экзогенные и эндогенные выделительные структуры.

Экзогенные образования развиваются в эпидермальной ткани и представляют собой железистые «пятна», железистые волоски и эфирномасличные железки. Железистые пятна — простейшие выделительные образования. Это мелкокапельные скопления эфирных масел сразу под кутикулой эпидермы, вызывающие отслаивание (вздутие) кутикулы. Эфирное масло вырабатывается отдельными группами выделительных клеток – «пятнами», – разбросанными в эпидермальной ткани. Такая локализация эфирных масел наблюдается в лепестках розы, ландыша, в листьях некоторых растений, в эпидермисе кроющих чешуй почек тополя и др.

Железистые волоски состоят из одноклеточной или чаще многоклеточной «ножки» и «головки» шаровидной или овальной формы, которая образована одной или несколькими выделительными клетками.

Эфиромасличные железки могут быть различного строения. Все они имеют очень короткую ножку и многоклеточные головки с разным количеством и расположением составляющих их железистых (выделительных) клеток. Так, например, у видов семейства Ясноткоцветных головка чаще всего образована восемью клетками, расположенными в виде розетки – «ромашки». По мере образования эфирного та общая кутикула этих клеток вздувается куполообразно, образуя резервуар с эфирным маслом. Железки растений семейства Астровых состоят из нескольких, чаще всего из четырех, вертикально расположенных рядов клеток, по две клетки в каждом, причем верхние клетки функционируют в качестве выделительных, а нижележащие содержат хлоропласты и являются ассимилирующими клетками. Эндогенные образования развиваются в паренхимных тканях. К ним относятся секреторные клетки, вместилища и эфиромасличные каналы (ходы).

Секреторные клетки могут встречаться одиночно (клетки-идиобласты) или же образуют в паренхиме слои. Клеточные стенки склонны к опробковению. Одиночные клетки имеются, например, в корневище аира, в паренхиме которого в месте соприкосновения нескольких (3-4) клеток располагается одна секреторная клетка. Типичным примером являются корневища валерианы, в слое гиподермы которой локализуются секреторные клетки. В случае, если эфирное масло состоит из веществ, растворенных в клеточном соке или цитоплазме, эфиромасличность клеток может быть обнаружена только в ходе гистохимических реакций (судан III и другие реактивы).

Вместилища эфирных масел – специальные образования в различных органах растений, в которых накапливаются эфирные масла.

Вместилища представляют собой круглые или овальные полости, встречающиеся в мезофилле листа, коже плодов цитрусовых, в коре и древесине некоторых растений. Вместилища образуются двояким путем – схизогенным и схизолизигенным. При схизогенном формировании вместилища в межклетники «изливаются» выделения прилегающих продуцирующих клеток, которые тем самым становятся вместилищем и эфирного масла. Межклеточное пространство далее расширяется и увеличивается в объеме за счет «раздвигания» клеток. При схизолизигенном формировании вместилищ начальные этапы его образования сходны с описанными выше, но затем окружающие полость клетки разрушаются, в результате чего вся полость увеличивается в объеме. Функцию секреторных клеток взамен лизированных (растворенных) приобретают клетки, примыкающие к полости вместилища.

Вместилища, имеющие вытянутую форму, называются эфиромасличными каналами, которые, как и типичные вместилища, образуются схизогенно или схизолизигенно.

Секреторные образования в некоторой степени могут служить систематическим признаком. У многих хвойных они представлены в виде ходов, расположенных во всех частях растения и выделяющих эфирные масла и смолу. Среди однодольных секреторные образования встречаются у семейств Ароидные, Ирисовые, Имбирные (секреторные клетки). Весьма разнообразно представлены выделительные структуры у двудольных. Существуют семейства, которые

содержат только секреторные клетки (например, представители семейства Перечные). Вместилища, разные по происхождению, имеются у видов многих семейств – Рутовые, Миртовые, Зверобойные и др. Канальцы с эфирными маслами типичны для плодов Зонтичных. Ходы и вместилища встречаются у Зверобойных. Исключительно велико разнообразие железистых волосков и железок, которые порознь или при совместном сочетании могут характеризовать отдельные семейства, например, Ясноткоцветные, Астровые, Валериановые.

Характер секреторных образований, их количество и размеры неразрывно связаны с количеством образующихся в растениях эфирных масел. В сырье растений, имеющих экзогенные образования, большее количество эфирного масла получают из железок, а не из железистых волосков. Растения порядка Ясноткоцветные более богаты эфирным маслом, по сравнению с видами семейства Астровые, поскольку в первом случае эфирное масло продуцируется всеми 8 выделительными клетками, а во втором – из 8 клеток продуцирующими являются только 2 верхние.

Эфирные масла широко распространены в растительном мире, и их роль весьма велика. К важнейшим физиологическим функциям относятся следующие:

Эфирные масла являются активными метаболитами обменных процессов, протекающих в растительном организме. В пользу этого суждения свидетельствует высокая реакционная способность терпеноидных и ароматических соединений, являющихся основными компонентами эфирных масел.

Эфирные масла при испарении окутывают растение своеобразной «подушкой», уменьшая теплопроницаемость воздуха, что способствует предохранению растения от чрезмерного нагревания днем и переохлаждения ночью, а также регуляции транспирации. Запахи растений служат для привлечения опылителей-насекомых, что способствует опылению цветков.

Эфирные масла могут препятствовать заражению патогенными грибами и бактериями, а также защищать растения от поедания животными.

Классификация эфирных масел по химическому составу:

- бескислородные или терпены (терпинное, лавандовое, можжевельное, айрное, розмариновое, померанцевое).
- содержащие кислород (анисовое, укропное, тминное, гвоздичное, мятное).
- содержащие серу (чесночное, горчичное, луковое).

Применение эфирных масел

- пищевые ароматизаторы (пищевые, вкусовые добавки);
- медицинские препараты, лекарственные средства;
- компоненты парфюмерных и косметических средств (косметология);
- ароматерапия;
- как растворители и др.

Эфирные масла применяются преимущественно для ароматизации пищевых продуктов, напитков, изделий бытовой химии/гигиены, в фармацевтической промышленности, в медицине и ароматерапии, а также как растворители

(скипидар). Ароматерапия подразумевает не только лечение ароматами, но их применение в соответствии с правилами фармакотерапии, так же, как применение других лекарственных средств.

Наибольшее применение имеют эфирные масла цитрусовых, мятное эфирное масло, эфирное масло иланг-иланг и скипидары, полученные из хвойных деревьев.

Ароматерапия может быть полезна, чтобы вызвать расслабление, но нет достаточных доказательств того, что эфирные масла могут эффективно лечить любое состояние. Научные исследования показывают, что эфирные масла не могут лечить какие-либо хронические (и все прочие) заболевания.

Попадая в рот и раздражая нервные окончания, эфирные масла действуют через нервную систему на желудок, вызывая усиление секреции желудочного сока, секрета поджелудочной железы и желчи, то есть тех соков и ферментов, что в основном осуществляют процесс переваривания и усваивания пищи. Тем самым они действуют на аппетит, нормальное, здоровое потребление пищи, что и достигается вкусовыми приправами к блюдам, консервам и т. п. (укроп, петрушка, тмин, кориандр, и многие другие).

Эфирные масла действуют и на мочевыделительные органы. Объясняют это тем, что лекарства с чабрецом или чистый тимол (из масла тимьяна) или другие диуретические лекарства с эфирными маслами расширяют сосуды фильтрующей системы почек (нефронов) и делают их легче проницаемыми. Важными лекарствами с таким действием являются «ягоды» можжевельника, корни петрушки, семян или листьев любистока.

В целом эфирные масла являются важными составляющими в лекарственных препаратах для очищения легких от мокроты, конкрементов почек, желчного пузыря и других патологических образований, проявляют спазмолитическое действие на мышцы кишечника, ускоряя пищеварение. Они также улучшают выделение молока у матерей-кормилиц. Некоторые эфирные масла, например, мятное, имеют четкое желчегонное действие и применяются при воспалениях желчного пузыря и при желтухах.

Вместе с тем злоупотреблять эфирными маслами нельзя. Они могут повлечь значительный вред при менструациях и беременности вследствие приливов крови (вплоть до аборта).

И, наконец, эфирные масла проявляют четкое статическое действие на бактерии, особенно на такие, что имеют пропитанную жироподобными веществами оболочку и потому очень устойчивые к другим дезинфекционным средствам (стафилококк). Окуривание эфирными маслами применяется для дезинфекции помещений, одежды и кожи. Поскольку эфирные масла в основном имеют приятный для человека запах, такое мероприятие способствует повышению самочувствия.

Эфирномасличные растения, или эфироносы – растения, содержащие в особых клетках (эфиромасличных ходах) или в железистых волосках пахучие эфирные масла – летучие соединения, практически не растворимые в воде. Они представляют собой сложные смеси различных органических соединений: терпенов, спиртов, альдегидов, кетонов.

Эфиромасличными эти растения стали называть в XIX веке, когда из них стали получать промышленные количества пахучих веществ – прежде всего эфирных масел. Используются же они не одно тысячелетие. Клеопатра применяла ароматные притирания из пахучих трав. Авиценна ценил мяту, как средство борьбы с сердечно-сосудистыми заболеваниями. Способность вырабатывать пахучие масла отмечены более чем у 3000 видов растений, относящихся к семействам зонтичных, яснотковых, рутовых, но промышленное значение имеют во всем мире около 200 видов.

Наибольшее количество эфирных масел содержится в цветках и плодах, меньше – в листьях, стеблях и подземных органах. Количество масел колеблется от едва заметных следов до 20-25 % на сухое вещество. Большинство эфиромасличных растений – до 44 % всех видов – произрастает в тропиках и субтропиках (цитрусовые, гвоздичное дерево, лавровое дерево, коричное дерево, имбирь). Имеются промышленные плантации этих культур. В зоне умеренного климата культивируют и собирают в дикорастущем виде в основном травянистые эфиромасличные – кориандр, шалфей, базилик, тмин, анис, пачули, укроп, аир. Самые ценные масла содержатся в эфиромасличных растениях семейств Имбирные, Санталовые, Лавровые, Розовые, Гераниевые, Рутовые.

Эфиромасличные растения используются в парфюмерии (розовое, жасминное, лавандовое масла), в мыловаренной, кондитерской, фармацевтической, ликеро-водочной и пищевой промышленности (вкусовые приправы и ароматизаторы).

К эфиромасличным растениям относятся большое количество лекарственных растений – эвкалипты, камфорное дерево, мята, петрушка, тимьян, розмарин, рута.

3 Растительные смолы, гутта и каучук.

Смолы – отвердевшие на воздухе продукты множества растений, образующиеся в результате нормальных или патологических процессов. Смолы являются большей частью в виде аморфных масс, при нагревании сплавляются, горят коптящим пламенем, растворимы в воде, большей частью легко растворимы в спирте, эфире, не прогорают, мылятся и представляют смеси разнообразных бесцветных или окрашенных, пахучих или не обладающих никаким запахом веществ.

По химическому составу чистые смолы богаты углеродом и водородом, бедны кислородом, не включают азота.

Смолы, в которых встречается камедь, образуют группу камедь-смол (гуммигут).

Если камедь-смолы содержат эфирное масло, то такие смолы называются масло-камедь-смолы. Например, ладан обыкновенный – благовонная смола, доставляемая африканским ладанным деревом *Boswellia papyrifera*, индийским ладанным деревом *Boswellia serrata* и разными видами *Cistus*, или ладанника; смирнский ладан, мирра; опопанакс.

Если же камедь отсутствует, а имеется лишь смесь масла и смолы, то такие смолы называют масло-смолы, а более жидкие – бальзамы, такие, как копайский бальзам, копал, аниме (курбарилловая смола), сандарак, живица и др.

Если имеется чистая смола, то есть смесь сложных спиртов, эфиров, кислот и прочего, то по характеру кислот они подразделяются на собственно смолы, не обладающие запахом: бакаутовая, или гваяковая смола, даммара, канифоль, scammonий, шеллак, янтарь, – и смолы с ароматическими кислотами: бензойной, коричной и т.п., например, росный ладан, или бензой, стиракс, перуанский бальзам, толутанский, или толуанский бальзам, причём вещества более жидкой консистенции известны под именем бальзамов.

Смолы горные: асфальт, озокерит.

Гуттаперча (англ. gutta-percha; от малайского «guttah» – «смола», «камедь»; «perscha» или «percha» – «остров», или «pertja» – название растения) – смола, добываемая из растения «pertja» (род *Palaquium*); высокомолекулярный углеводород, идентичный по химическому составу натуральному каучуку.

Химическая формула: $(C_5H_8)_n$ (полимер 1,4-изопрена); геометрический изомер (транс-форма) каучука, отличающийся значительно меньшей эластичностью.

Добывают из млечного сока гуттаперченосных растений, произрастающих на островах Малайского архипелага, Филиппинских островах. В России добывают из бересклета бородавчатого. Гуттаперча – кожеподобный продукт белого или желтоватого цвета. Она способна, как и каучук, вулканизироваться серой.

Природный каучук – цис-полимер изопрена; содержится в млечном соке (латексе) гевеи, кок-сагыза (и других каучуконосных растений. Растворим в углеводородах и их производных (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и т.д.). В воде, спирте, ацетоне натуральный каучук практически не набухает и не растворяется. Уже при комнатной температуре натуральный каучук присоединяет кислород, происходит окислительная деструкция (старение каучука), при этом уменьшается его прочность и эластичность. При взаимодействии натурального каучука с серой, хлористой серой, органическими пероксидами (вулканизация) происходит соединение через атомы серы длинных макромолекулярных связей с образованием сетчатых структур. Это придаёт каучуку высокую эластичность в широком интервале температур. Натуральный каучук перерабатывают в резину. В сыром виде применяют не более 1 % добываемого натурального каучука (резиновый клей). Каучук открыт де ла Кондамином в Кито (Эквадор) в 1751 году. Более 60 % натурального каучука используют для изготовления автомобильных шин. В промышленных масштабах натуральный каучук производится в Индонезии, Малайзии, Вьетнаме, Таиланде, Бразилии и КНР.