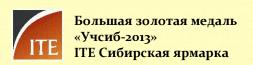


# Государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего профессионального образования Новосибирский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ

Фармацевтический факультет Кафедра фармакогнозии и ботаники

#### Д.Л. Макарова, В.В. Величко, Д.С. Круглов, М.А. Ханина Эфирные масла: основы теории

Электронное учебное пособие



Новосибирск - 2013



### Содержание

- 1. Понятие о терпенах
- 2. Классификация терпенов
- 3. Понятие об эфирных маслах
- 4. Классификация эфирных масел
- 5. <u>Дитерпены</u>
- 6. Политерпены
- 7. Значение эфирных масел для растений
- 8. Локализация эфирных масел в растении
- 9. Эндогенные структуры
- 10. Экзогенные структуры
- 11. Биосинтез терпенов
- 12. Глоссарий
- 13. Проверочный тест
- 14. Рекомендуемая литература
- *15.* <u>Авторы</u>
- 16. Контактная информация





# Понятие о терпенах

Прежде чем остановиться на эфирных маслах необходимо рассмотреть главную их составную часть – терпены.

 $\underline{\mathit{Терпены}}$  — это природные органические углеводороды на основе изопрена с общей формулой ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub>, где n — число звеньев - от 2 до 10 и более.

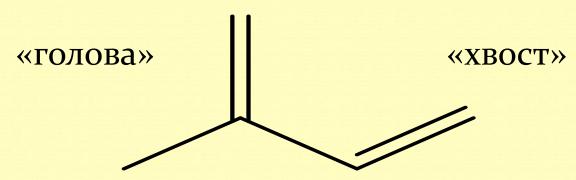




# Понятие о терпенах

<u>Изопрен</u> — 5-углеродное соединение с разветвленной цепью и двумя сопряженными двойными связями.

При этом разветвленный конец изопреновой единицы рассматривается как «голова», а неразветвленный — как «хвост».







# Классификация терпенов

№ п/п	Название группы	Формула	Примеры
			соединений
1	Гемитерпены	$C_5H_8$	Изовалериановая
			кислота
2	Монотерпены	$(C_5H_8)_2 - C_{10}H_{16}$	Ментол, камфора,
			борнеол, пинен и др.
3	Сесквитерпены	$(C_5H_8)_3 - C_{15}H_{24}$	Хамазулен, ледол,
			анетол и др.
4	Дитерпены	$(C_5H_8)_4 - C_{20}H_{32}$	Витамин А, фитол
5	Тритерпены	$(C_5H_8)_6$	Тритерпеновые
			сапонины, сквален
6	Тетратерпены	$(C_5H_8)_8$	Каротиноиды
7	Политерпены	$(C_5H_8)_n$	Каучук, гуттаперча



# Классификация терпенов

В каждой группе выделяют ациклические и циклические соединения.

Циклические классифицируют по числу циклов:

- моноциклические
- бициклические
- трициклические и т.д.





# Понятие об эфирных маслах

Эфирные масла (Olea aetherea) – летучие, подвижные, бесцветные или окрашенные жидкости, представляющие собой сложные смеси органических веществ, главным образом терпеновой природы, с характерным запахом.

Свое название эфирные масла получили благодаря наличию характерного ароматного запаха и маслообразной консистенции.

В отличие от жирных масел они испаряются, не оставляя жирного пятна.





### Классификация эфирных масел

По химической природе эфирные масла представляют собой сложные смеси различных органических соединений. Основную группу среди них составляют вещества, имеющие изопреноидную структуру.

В состав эфирных масел входят не все терпеноиды, а только два класса - монотерпеноиды и сесквитерпеноиды. Также во многих маслах содержатся вещества ароматического и алифатического ряда.





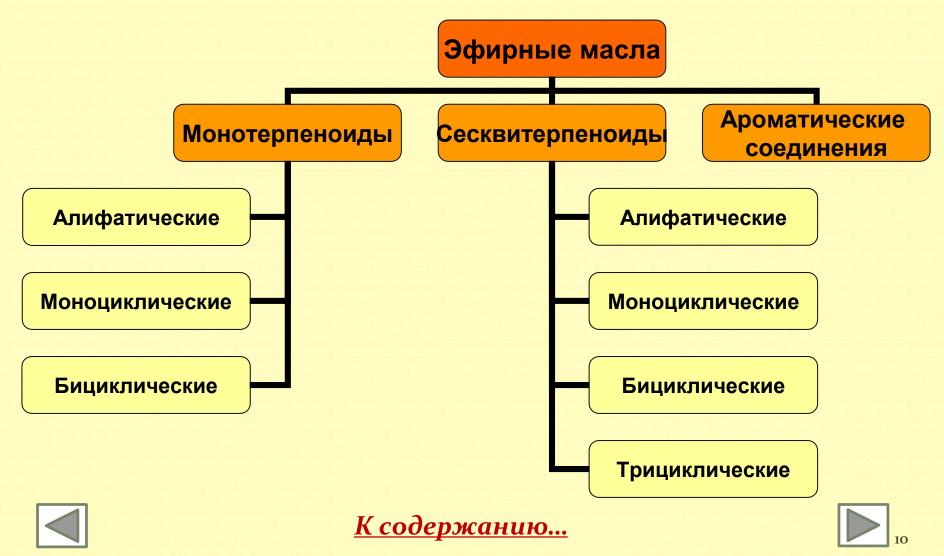
### Классификация эфирных масел

Терпеноиды эфирных масел являются углеводородами или их кислородными производными: спиртами, альдегидами, кетонами, фенолами, кислотами, эфирами, лактонами, окисями. Количество терпеноидов увеличивается благодаря склонности этих соединений к разным формам изомерии: оптической, геометрической (цис-, транс-изомерия).

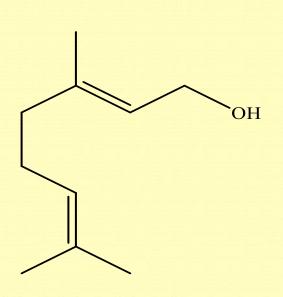




## Классификация эфирных масел

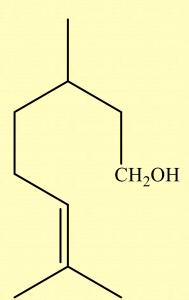


# Классификация эфирных масел Ациклические монотерпены



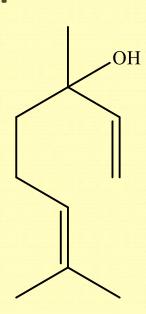
#### гераниол

Содержится в эфирных маслах герани, розы



#### цитронеллол

Основной компонент эфирного масла мелиссы лекарственной



#### линалоол

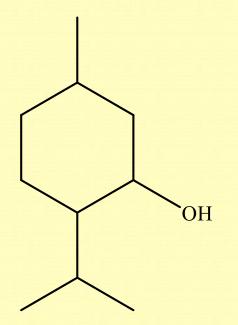
Основной компонент эфирного масла кориандра посевного



<u>К содержанию...</u>

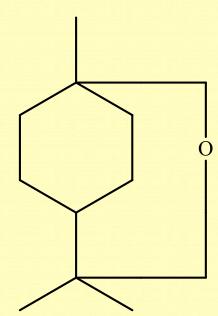


# Классификация эфирных масел Моноциклические монотерпены



#### ментол

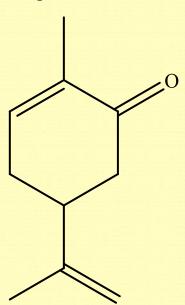
Основной компонент эфирного масла мяты перечной



#### 1,8-цинеол

Основной компонент эфирных масел шалфея лекарственного, видов эвкалипта

К содержанию...



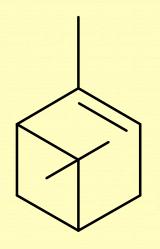
#### карвон

Основной компонент эфирных масел тмина обыкновенного, укропа огородного\_\_\_\_



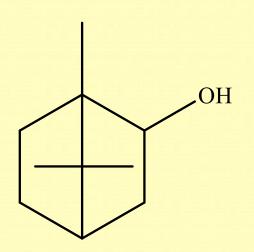


# Классификация эфирных масел Бициклические монотерпены



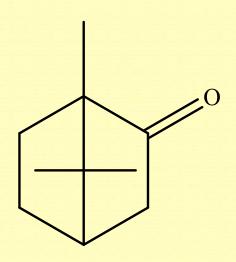


Содержится в смоле хвойных деревьев



борнеол

Содержится в эфирном масле валерианы лекарственной



камфора

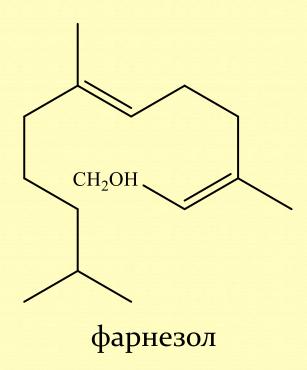
Содержится в эфирных маслах камфорного лавра, видов пихты



К содержанию...



# Классификация эфирных масел Ациклические сесквитерпены

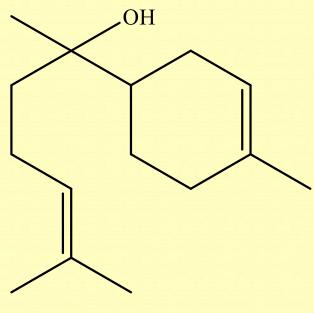


Содержится в эфирном масле цветков липы





# Классификация эфирных масел Моноциклические сесквитерпены



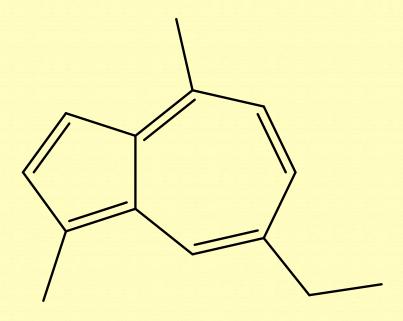
α-бисаболол

Содержится в эфирном масле ромашки аптечной





# Классификация эфирных масел Бициклические сесквитерпены



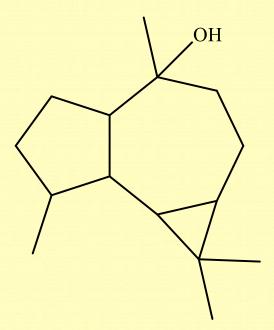
хамазулен

Содержится в эфирных маслах ромашки аптечной, тысячелистника обыкновенного, некоторых видов полыни



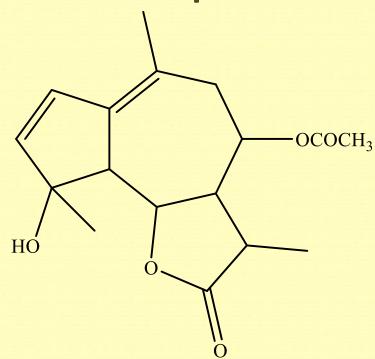


# Классификация эфирных масел Трициклические сесквитерпены



ледол

Содержится в эфирном масле багульника болотного



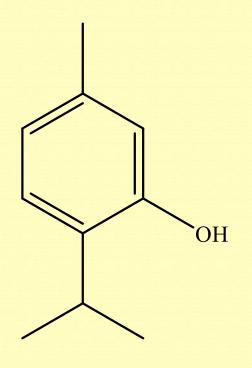
матрицин

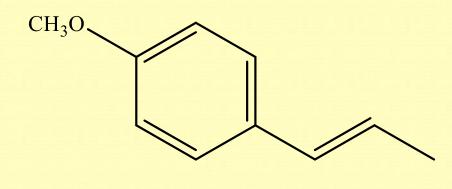
Содержится в ромашке аптечной





# Классификация эфирных масел Ароматические соединения





#### ТИМОЛ

Содержится в эфирных маслах тимьяна ползучего, душицы обыкновенной

#### анетол

Содержится в эфирном масле аниса обыкновенного





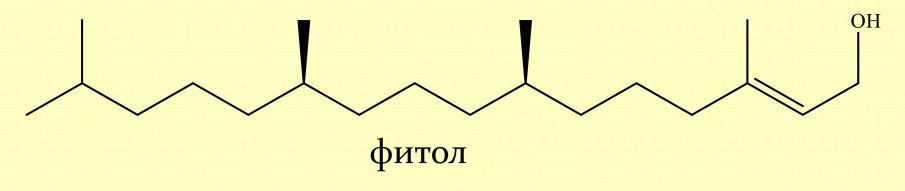
Практически нелетучи.

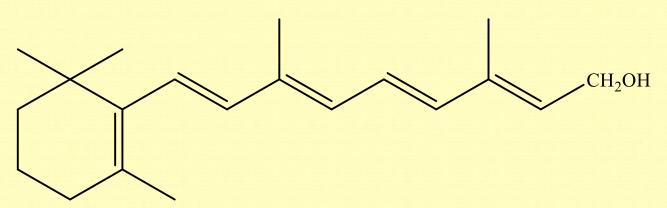
Представлены сравнительно небольшим числом соединений:

- фитол С<sub>20</sub>H<sub>39</sub>OH, входящий в состав хлорофилла, может рассматриваться как гидрированный дитерпеновый спирт;
- моноциклическим дитерпеновым спиртом является витамин А.









витамин А





Содержатся в бальзамах и смолах растений.

Особенно широко распространены в смолах циклические кислоты (производные дитерпенов), имеющие эмпирическую формулу С<sub>20</sub>Н<sub>30</sub>О<sub>2</sub>. Они составляют около 4/5 смолистых выделений хвойных растений (живицы). При переработке живицы отгоняют с водяным паром скипидар; остается твердый остаток - канифоль. Главную массу канифоли составляют циклические кислоты, получившие название смоляных кислот.





Абиетиновая кислота





# Политерпены

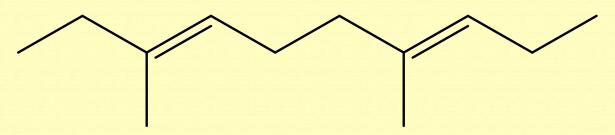
- Главным источником натурального каучука служит культивируемое в тропиках каучуконосное дерево гевея (*Hevea brasiliensis*).
- Гутта весьма близка по составу и строению к каучуку, ее добывают из тропического дерева *Palaquim gutta*. Гутта исходный продукт для получения гуттаперчи, имеющей большое значение как изолирующий материал.





# Политерпены

В каучуке и гуттаперче остатки изопрена образуют длинную цепочку и связаны между собой следующим образом:



Различие заключается в том, что полиизопреновая цепочка каучука содержит от 1000 до 6000 остатков изопрена, а цепочка гуттаперчи – около 100. Различия в строении обусловливают и различия их физических свойств.





# Значение эфирных масел для растений

- защита от насекомых и животных,
- закрытие ран в древесине и коре,
- предохранение от излишней влаги,
- предохранение от грибковых заболеваний,
- привлечение насекомых-опылителей,
- регулирование транспирации,
- предохранение растения от перегрева ИЛИ переохлаждения,
- участие в <u>аллелопатии</u>



# Локализация эфирных масел в растении

Накапливаются эфирные масла в терпеноидсодержащих структурах, подразделяемых на:

- <u>эндогенные</u> возникающие из внутренних элементов растения,
- <u>экзогенные</u> эпидермальные железистые структуры.





**1.** Эндогенный идиобласт - самое примитивное специализированное секреторное образование.

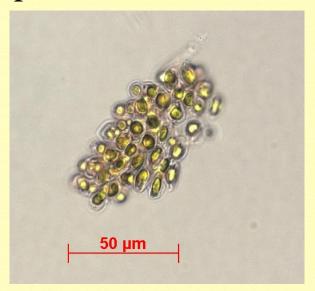
В отличие от паренхимной клетки он может функционировать только как секреторная клетка, продуцирующая секрет.

Строение идиобластов у большинства растений сходное. Клетка имеет большое ядро, стенки ее рано опробковевают и содержащийся в ее полости секрет изолируется целлюлозной или субериновой оболочкой.





2. Группа идиобластов - представляет собой компактную группу плотно прилегающих одна к другой секреторных клеток с ненарушенными или частично лизированными стенками.







**3.** Схизогенные вместилища - это тесно примыкающие друг к другу клетки, богатые цитоплазмой и продуцирующие терпеноидный секрет, который затем поступает в полость вместилища.

Различают две формы, близкие между собой: каналы и полости.





• Схизогенные каналы (смоляные ходы) - это разной длины ходы, чаще септированные и идущие вдоль оси органа.

Вначале возникает группа из 3-4 клеток, с мельчайшими каплями секрета в них; между клетками в это время образуется просвет. По мере роста растения каналы приобретают округлую или эллиптическую форму, полость их расширяется, эпителиальные клетки радиально делятся, вытягиваются в длину, несколько сплющиваются и интенсивно выделяют секрет внутрь полости канала.





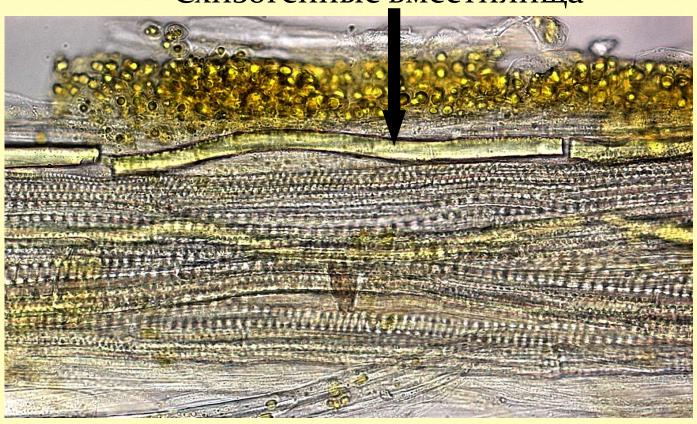
• Схизогенная полость - представляет собой короткий замкнутый мешок, нередко вздутый изза обилия секрета.

Схизогенные полости могут быть септированными или не септированными.





Схизогенные вместилища













• Схизо-лизигенные вместилища - секреторные структуры, у которых на самых ранних этапах развития растения наряду со схизогенезом происходит лизигенез.

Вначале становятся заметными группы из 3-6 клеток большого размера по сравнению с соседними паренхимными клетками, между которыми виден расширенный, схизогенно образованный межклетник. Через некоторое время начинается лизис внутренних клеток вместилища, которые за короткое время частично или полностью резорбируются. В результате полость вместилища резко увеличивается.





# Экзогенные структуры

1. Одиночный эпидермальный идиобласт – самая примитивная форма секреторных образований, представляет собой одиночную эпидермальную секреторную клетку.





# Экзогенные структуры

2. Железистая поверхность состоит из большой группы эпидермальных секреторных клеток. Они сильно вытянуты по отношению к поверхности органа и отличаются от соседних клеток размерами и тонкими стенками.





#### Экзогенные структуры

3. Эфиро-масличные железки - железистые многоклеточные трихомы, состоящие из ножки (1-3 нежелезистые клетки) и головки (6-8 секретирующих клеток, расположенных по радиусу (сем. Lamiaceae) или в 2 ряда и в 3-4 яруса (сем. Asteraceae).

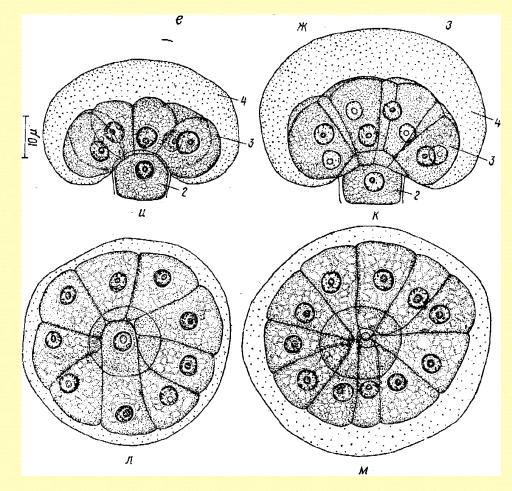




### Экзогенные структуры растений семейства Lamiaceae

Вид сбоку

Вид сверху

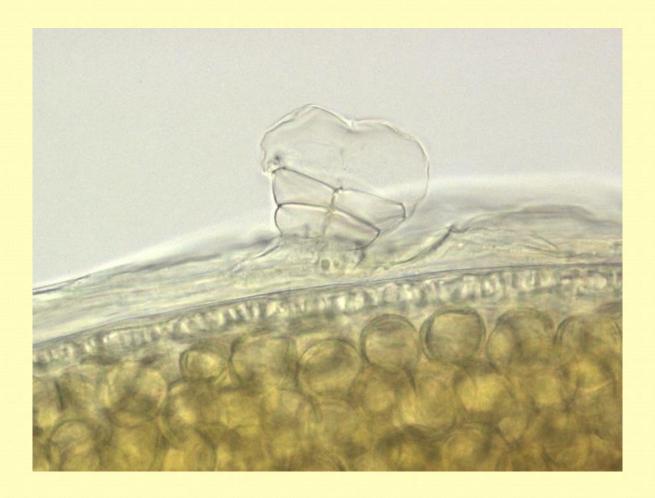




К содержанию...



### Экзогенные структуры растений семейства Asteraceae







## Экзогенные структуры растений семейства Asteraceae







## Локализация эфирных масел в растении

Часто в литературе, когда речь идет об экзогенных и однозначно эндогенных вместилищах, они подразумеваются как вместилища эфирного масла. Однако в большинстве случаев летучие вещества составляют только часть вторичных метаболитов, а другую составляют нелетучие соединения — кумарины, флавоноиды, полифенолы, алкалоиды, жирные масла и др. Не всегда ясно, где именно локализованы данные соединения, допускается, что часть из них может находиться в тех же вместилищах, что и эфирные масла.





# Локализация эфирных масел в растении

Так, в смоляных ходах деревьев семейства *Pinaceae* находится не эфирное масло, а живица — смолистое вещество, состоящее из смоляных веществ, монотерпенов, воды.

Таким образом, экзогенные и эндогенные вместилища могут содержать эфирное масло, но далеко не всегда эфирные масла являются единственным их содержимым.





- Синтезировать терпены способны все растения.
- Всегда синтезируется не один, а несколько видов терпеновых соединений одновременно.
- Состав и количество компонентов эфирного масла зависит от генетических особенностей организма.





В 1953 г. Лавослав Ружичка предложил гипотезу о путях синтеза терпенов - **изопреновые правила:** 





- Общее: углеродный скелет молекулы терпена строится из двух и более производных изопрена,
- **Частное:** звенья изопрена присоединяются в определенной последовательности по типу «голова к хвосту». У высокомолекулярных терпенов (каротиноиды, стероиды, тритерпеноиды) наблюдается присоединение «хвост к хвосту».
- Биогенетическое: у каждого клеточного терпена есть свой простой ациклический предшественник.





#### Предшественники:

- монотерпенов гераниол,
- сесквитерпенов фарнезол,
- ди- и тетратерпенов геранилгераниол,
- тритерпенов сквален.





Биосинтез терпенов в растениях начинается с окисления глюкозы, образования пировиноградной кислоты (ПВК), а затем уксусной кислоты. Уксусная кислота под действием коэнзима А в присутствии АТФ превращается в ацетилКоА.





### Схема биосинтеза терпенов

$${
m C_6H_{12}O_6}$$
 —  ${
m CH_3COCOOH}$  —  ${
m CH_3COSKOA}$  —  ${
m CH_3COSKOA}$  —  ${
m CO_2}$  Пировиноградная уксусная кислота кислота





Все последующие стадии биосинтеза идут при участии специальных ферментов в присутствии АТФ.

Из 3-х молекул уксусной кислоты, которые вступают в биосинтез в активной форме, образуется ряд промежуточных продуктов: мевалоновая кислота, изопентилпирофосфат (ИППФ).





Затем происходит изомеризация с образованием диметиламилпирофосфата (ДМАПФ -  $C_5H_8$ ). Два активных соединения  $C_5H_8$  димеризуются по типу «голова к хвосту» с образованием геранилпирофосфата (ГПФ –  $C_{10}H_{16}$ ), из которого после отщепления фосфорного остатка образуется гераниол и другие монотерпены.





### Схема биосинтеза терпенов

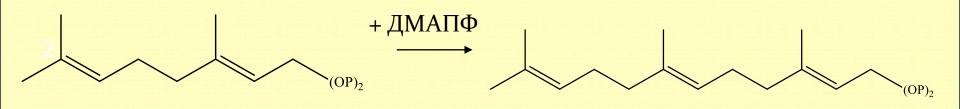


диметиламилпирофосфат

геранилпирофосфат



### Схема биосинтеза терпенов



геранилпирофосфат

фарнезилпирофосфат





Биосинтез дитерпенов может осуществляться как путем димеризации двух молекул геранилпирофосфата ( $C_{10}H_{16}+C_{10}H_{16}$ ) по принципу «голова к голове», так и соединением фарнезилпирофосфата и ДМАПФ ( $C_{10}H_{16}+C_{5}H_{8}$ ), что через ряд промежуточных соединений приводит к образованию ликопина и других каротиноидов.

ликопин





Ключевым биогенетическим веществом для образования более сложных терпеноидов является сквален ( $C_{30}H_{48}$ ), который образуется путем димеризации двух молекул фарнезилпирофосфата по принципу «голова к голове». Сквален – исходное соединение, из которого образуются стероиды (стероидные сапонины, сердечные гликозиды, стероидные алкалоиды).





# Особенности заготовки сырья, содержащего эфирное масло

- Заготовку проводят утром, т.к. при повышенной температуре эфирное масло улетучивается.
- Цветки сложноцветных собирают при распускании краевых цветков тогда в процессе сушки все цветки в корзинке раскрываются. Для цветков ромашки этот период определен так "до горизонтального расположения язычковых цветков".





# Особенности заготовки сырья, содержащего эфирное масло

- Легко осыпающиеся плоды зонтичных (например, плоды тмина) собирают по росе, т.е. рано утром, чтобы избежать потери сырья.
- Плоды зонтичных собирают, когда побуреют центральные зонтики, т.е. при созревании 50 60% плодов, чтобы не допустить их осыпи.





## Особенности сушки сырья, содержащего эфирное масло

Сырье, содержащее **эфирное масло** сушат воздушно-теневым или искусственным способом, при температуре не выше 40°C.

Сушка должна быть затянута во времени, т.к. в это время продолжается биосинтез и накопление эфирного масла.

Сырье раскладывается толстым слоем для предотвращения испарения ЭМ.





## Особенности сушки сырья, содержащего эфирное масло

Диапазон температур:

- При локализации эфирного масла в экзогенных эфирно-масличных образованиях температура сушки должна быть не более 30-35°C;
- При локализации эфирного масла в эндогенных терпеноидсодержащих образованиях температура сушки должна быть 35-40°С.





### Глоссарий

1. **Аллелопатия** – взаимодействие растений посредством выделения биологически активных веществ во внешнюю среду.

Таким образом, растения внедряются в фитоценозы, подавляя другие виды. Химические вещества, участвующие во взаимодействиях растений, называются аллелопатическими веществами, они являются вторичными низкомолекулярными продуктами. Большинство из них – это летучие терпены или фенольные соединения. Среди терпенов аллелопатическими свойствами обладают пинены, камфора, 1,8-цинеол, туйон, камфен; к растениям, активно продуцирующим аллелопатические вещества, относятся Eucalyptus globusus, Artemisia absinthium.



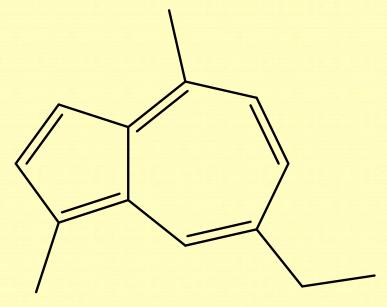


Для контроля усвоения полученных знаний Вам предлагается ответить на задания проверочного теста:





- 1. На рисунке изображена формула соединения:
  - 1. цитронеллол
  - 2. ТИМОЛ
  - 3. фарнезол
  - 4. хамазулен
  - 5. ледол







1. Правильный ответ: 4 – хамазулен





- 2.  $C_{15}H_{24}$  это общая формула группы терпенов:
  - гемитерпены
  - 2. монотерпены
  - 3. сесквитерпены
  - 4. дитерпены
  - 5. тритерпены





2. Правильный ответ: 3 - сесквитерпены





- 3. Каротиноиды относятся к группе терпенов:
  - 1. гемитерпены
  - 2. монотерпены
  - 3. сесквитерпены
  - 4. дитерпены
  - 5. тритерпены
  - 6. тетратерпены





3. Правильный ответ: 6 - тетратерпены





- 4. В состав эфирных масел входят группы терпенов:
  - гемитерпены
  - 2. монотерпены
  - 3. сесквитерпены
  - 4. дитерпены
  - 5. тритерпены
  - 6. тетратерпены





- 4. Правильный ответ:
  - 2 монотерпены
  - 3 сесквитерпены





- 5. К ациклическим монотерпеноидам относится:
  - 1. линалоол
  - 2. ментол
  - 3. ТИМОЛ
  - **4.** ледол
  - 5. фарнезол





5. Правильный ответ: 1 - линалоол





- 6. К моноциклическим монотерпеноидам относится:
  - 1. линалоол
  - 2. цинеол
  - 3. ТИМОЛ
  - 4. хамазулен
  - 5. фарнезол
  - 6. камфора





6. Правильный ответ: 2 - цинеол





- 7. Ледол относится к группе терпеноидов:
  - 1. моноциклические монотерпены
  - 2. бициклические монотерпены
  - 3. моноциклические сесквитерпены
  - 4. бициклические сесквитерпены
  - 5. трициклические сесквитерпены





7. Правильный ответ: 5 – трициклические сесквитерпены





- 8. Эндогенные терпеноидсодержащие структуры, возникающие за счет выделения эфирного масла в межклеточное пространство и раздвижения клеток, называются:
  - группа идиобластов
  - 2. схизогенные вместилища
  - 3. лизигенные вместилища
  - 4. железистая поверхность
  - 5. эфиромасличные железки





8. Правильный ответ: 2 – схизогенные вместилища





- 9. Железистая поверхность относится к типу терпеноидных структур:
  - 1. эндогенные
  - 2. ЭКЗОГЕННЫЕ





9. Правильный ответ: 2 - экзогенные





- 10. Эфирномасличные железки, состоящие из 6-8 выделительных клеток, расположенных по кругу в 1 ярус, характерны для семейства:
  - 1. Lamiaceae
  - 2. Asteraceae





10. Правильный ответ: 1 - Lamiaceae





- 11. Промежуточным продуктом биосинтеза терпенов является:
  - шикимовая кислота
  - 2. мевалоновая кислота
  - 3. пара-оксибензойная кислота
  - 4. оксикоричная кислота





11. Правильный ответ: 2 – мевалоновая кислота





- 12. Биогенетическим предшественником стероидных соединений является:
  - 1. гераниол
  - 2. фарнезол
  - 3. линалоол
  - 4. сквален
  - 5. ледол





12. Правильный ответ: 4 - сквален





- 13. Смоляные кислоты относятся к группе терпенов:
  - гемитерпены
  - 2. монотерпены
  - 3. сесквитерпены
  - 4. дитерпены
  - 5. тритерпены
  - 6. тетратерпены





13. Правильный ответ: 4 – дитерпены





- 14. Летучие, подвижные, бесцветные или окрашенные жидкости, представляющие собой сложные смеси органических веществ, главным образом терпеновой природы, с характерным запахом, называются:
  - 1. терпеноиды
  - 2. эфирные масла
  - жирные масла
  - 4. терпены
  - 5. летучие масла





14. Правильный ответ: 2 – эфирные масла





- 15. 5-углеродное соединение с разветвленной цепью и двумя сопряженными двойными связями, являющееся составной частью терпенов называется:
  - 1. гераниол
  - 2. пентен
  - 3. пентин
  - 4. изопрен
  - 5. терпен





15. Правильный ответ: 4 – изопрен





- Если вы правильно ответили на 11 вопросов и более, то считайте, что материал усвоен! Примите наши поздравления!
- Если вы правильно ответили на меньшее число вопросов, *прочитайте текст пособия еще раз* и вновь попробуйте свои силы! Удачи!





#### Рекомендуемая литература

- У вас возникли вопросы? Вы хотите узнать больше? Ответы на вопросы можно узнать здесь.
- *Муравьева, Д.А.* Фармакогнозия: учебник для студентов фармацевтических вузов/ Д. А. Муравьева, И. А. Самылина, Г. П. Яковлев. -4-е изд.,перераб. и доп.. -М.: Медицина, 2007. -656 с.





#### Рекомендуемая литература

- *Ткачёв, А.В.* Исследование летучих веществ растений / А.В.Ткачёв. Новосибирск: Издательско-полиграфическое предприятие «Офсет», 2008. 969 с.
- Куркин, В.А. Фармакогнозия: учебник для студентов фармацевтических вузов / В.А. Куркин.
   2-е изд., перераб и доп. Самара: ООО "Офорт"; ГБОУВПО "СамГМУ Росздрава", 2007. 1239 с.





#### Рекомендуемая литература

• Фундаментальная электронная библиотека «Флора и фауна». – Режим доступа: <a href="http://ashipunov.info/shipunov/school/sch-ru.htm">http://ashipunov.info/shipunov/school/sch-ru.htm</a>







#### Авторы:

**Макарова Дарья Леонидовна** – доцент кафедры фармакогнозии и ботаники НГМУ, кандидат фармацевтических наук.



**Величко Виктория Владимировна** – доцент кафедры фармакогнозии и ботаники НГМУ, кандидат фармацевтических наук.



**Круглов Дмитрий Семенович** – старший преподаватель кафедры фармакогнозии и ботаники НГМУ, кандидат технических наук.



**Ханина Миниса Абдуллаевна** – заведующая кафедрой фармакогнозии и ботаники НГМУ, доктор фармацевтических наук, профессор.

<u>К содержанию...</u>



#### Контактная информация:

Кафедра фармакогнозии и ботаники фармацевтического факультета НГМУ

<u>Тел.:</u> 225-07-13

E-mail: mak\_dl@mail.ru

