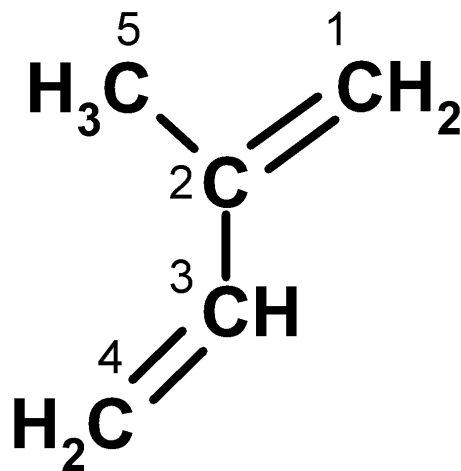


Тема № 2

МОНОТЕРПЕНОИДЫ. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

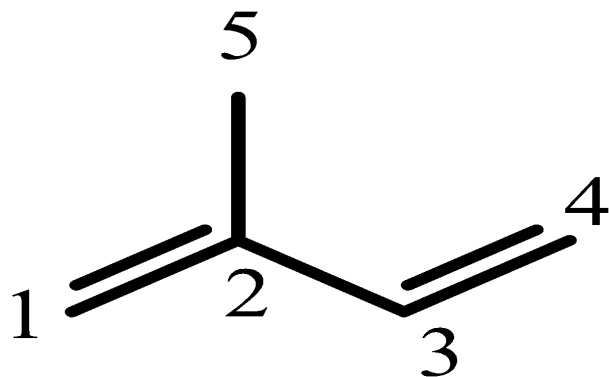
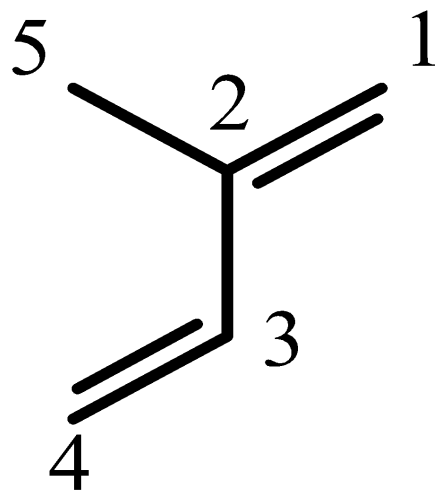
2.1 СТРУКТУРА УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА МОНОТЕРПЕНОИДОВ

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



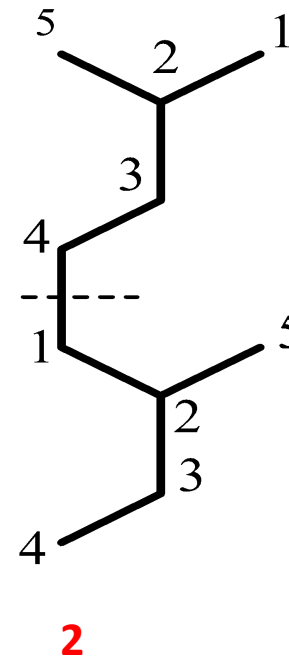
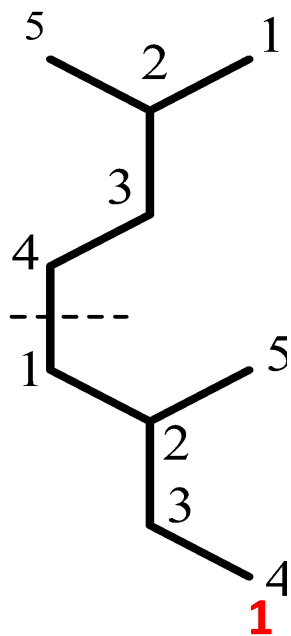
изопрен (*2-метил-1,3-бутадиен*)

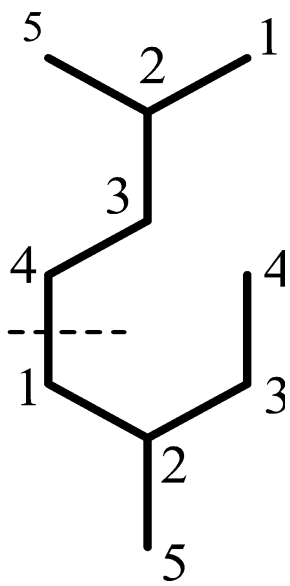
Для упрощения изображения молекул терпеноидов используют **абрис (контур) молекулы:**



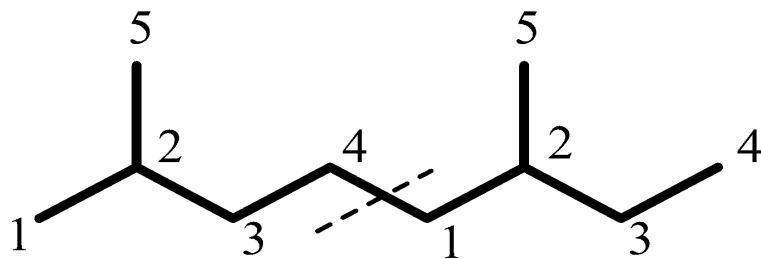
Изопреновые фрагменты, образующие молекулы терпеноидов, могут иметь двойные связи или быть полностью насыщенными.

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





3



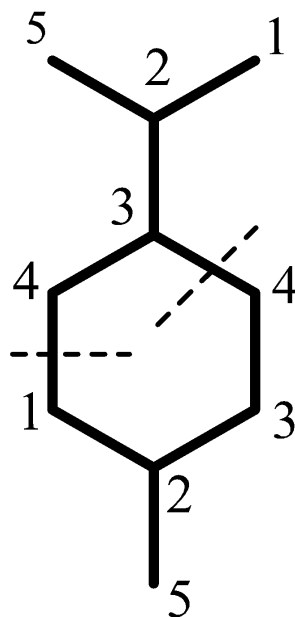
4

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

В

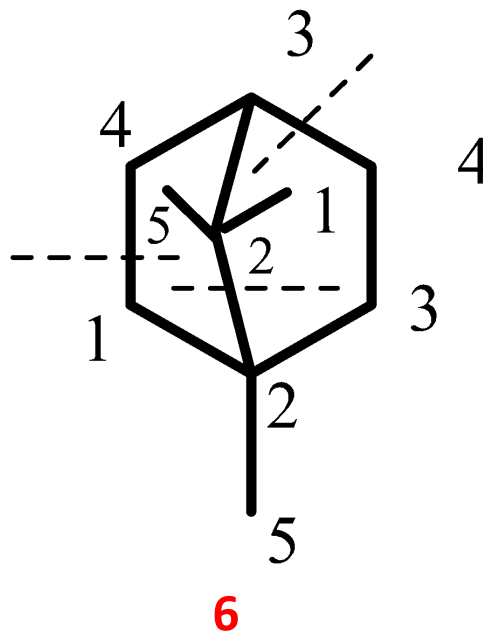
ПОЛОЖЕНИИ

3-4:



5

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

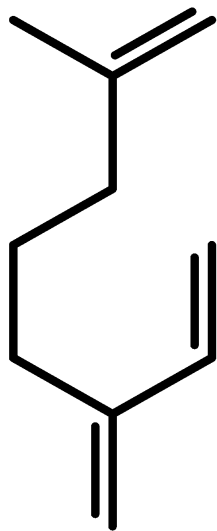


2.2 АЦИКЛИЧЕСКИЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ

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

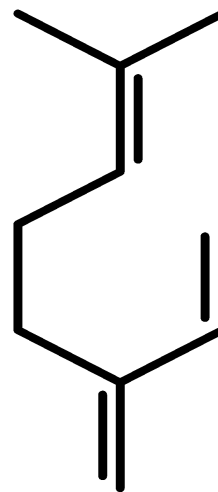
Они представлены углеводородами, спиртами, сложными эфирами, оксосоединениями.

2.2.1 Ациклические углеводороды: мирцен и оцимен



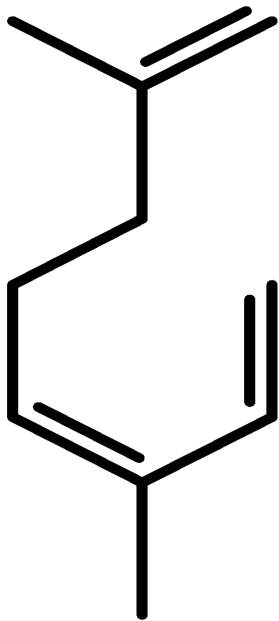
α -мирцен

(2-метил-6-метилен-1,7-октадиен)

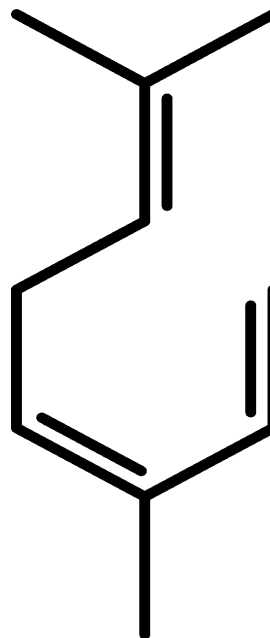


β -мирцен

Оцимен:



α -оцимен



β -оцимен

(2,6-диметил-2,5,7-
октатриен)

Особенности строения углеводородов

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

При этом **положение сопряженной системы определяет название изомера, а положение изолированной двойной связи — форму (α - или β -).**

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

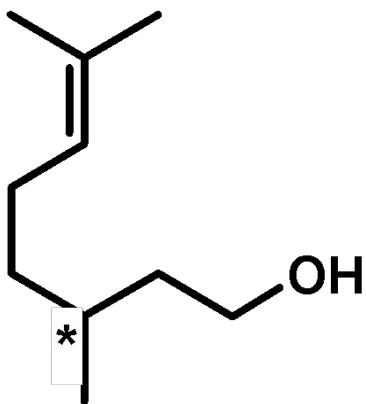
Нахождение в природе, применение

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

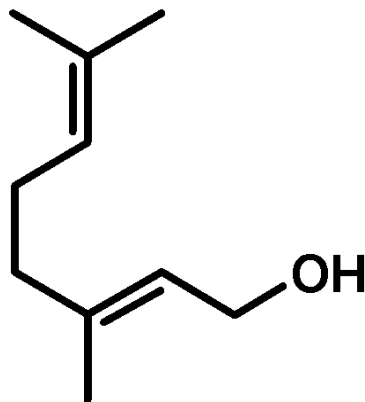
Применяются в синтезах душистых веществ терпеноидной структуры (гераниола, линалоола).

2.2.2 Спирты и их сложные эфиры

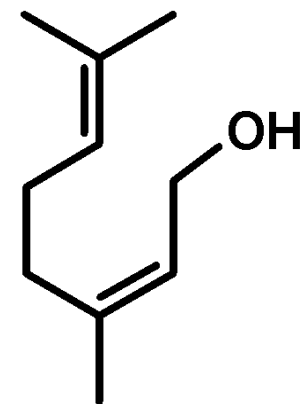
Главные представители ациклических монотерпеновых спиртов: **цитронеллол, гераниол, нерол и линалоол.**



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

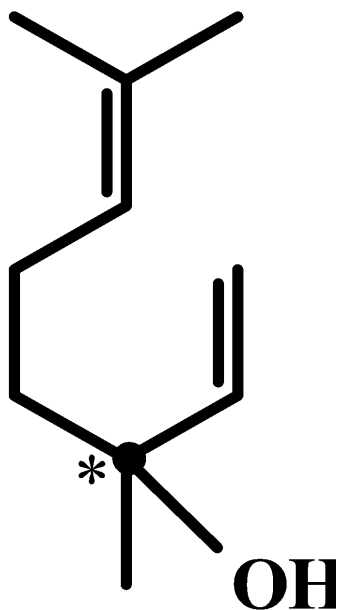


гераниол
3,7-диметил-транс-2,6-октадиен-1-ол



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

2.2.2 Спирты и их сложные эфиры



ЛИНАЛОЛ

(3,7-диметил-1,6-октадиен-3-ол)

Особенности химического строения ациклических спиртов

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

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

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

Особенности химического строения ациклических спиртов

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

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

Нахождение спиртов в природе, применение

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

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

Нахождение в природе, применение

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

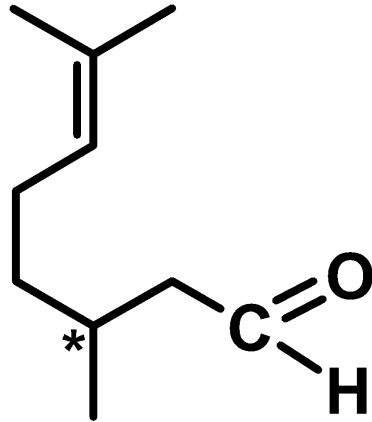
4. Линалоол имеет запах ландыша и в природе встречается в обеих энантиомерных формах.

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

Нахождение спиртов в природе, применение

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

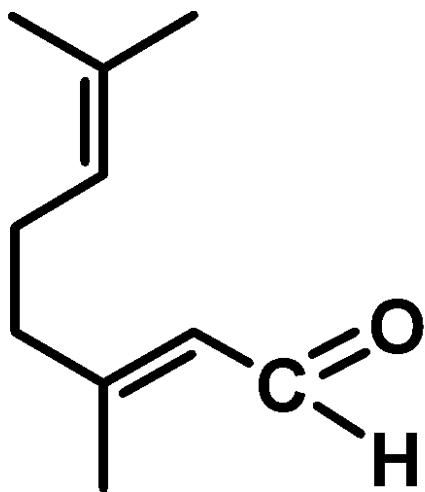
2.2.3 Оксосоединения (альдегиды)



цитронеллаль

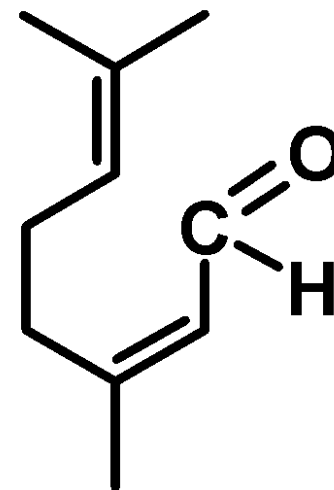
(3,7-диметил-6-октен-1-аль)

2.2.3 Оксосоединения (альдегиды)



**цитраль «а»
(гераниаль)**

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



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

Нахождение в природе, применение альдегидов

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

Нахождение в природе, применение альдегидов

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

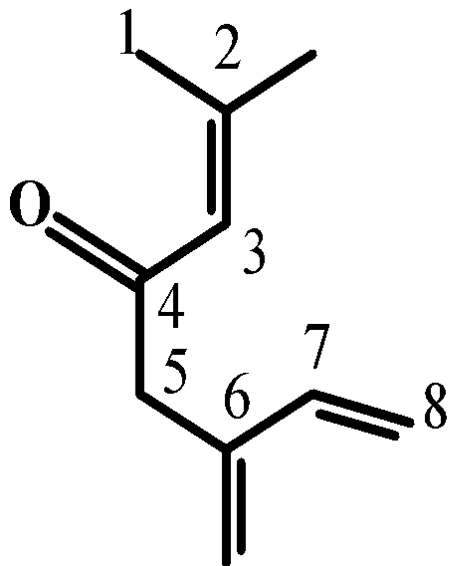
4. Цитраль обладает интенсивным приятным запахом лимона. Содержится в лемонграссовом эфирном масле (до 85 %), в маслах кубебы (до 80 %), лимонной полыни, змееголовника, лимона и др.

Нахождение в природе, применение альдегидов

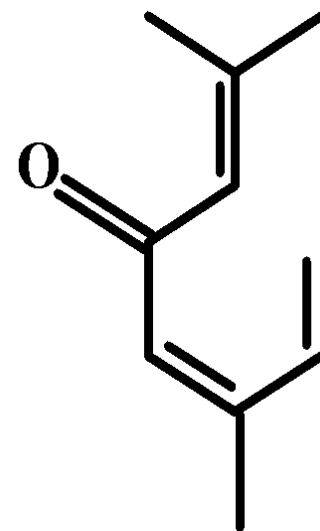
5. Цитраль применяют для составления парфюмерных композиций и пищевых эссенций, в лекарственных средствах, но главным образом для синтеза других душистых веществ и в производстве витамина А.

Оксосоединения (ациклические кетоны)

Наиболее известны тагетеноны, тагетоны.

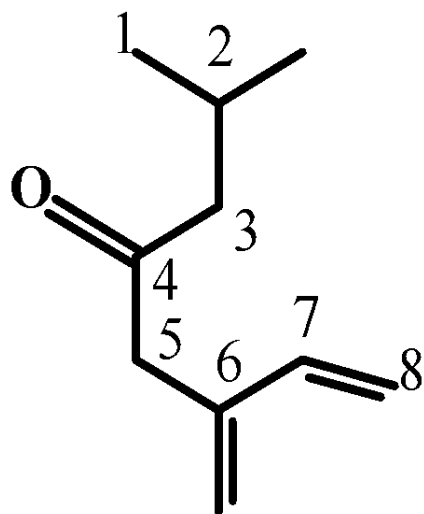


тагетенон А
(мирценон)
(2-метил-6-метил-2,7-октадиен-4-он)

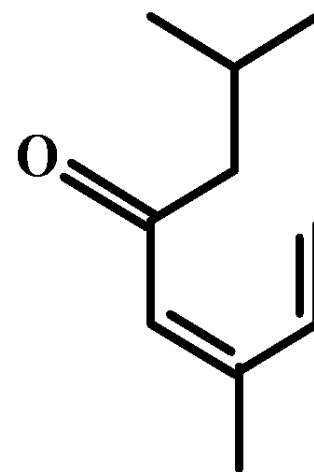


тагетенон Б
(оцименон)
(2,6-диметил-2,5,7-октатриен-4-он)

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



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



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

Нахождение в природе, применение

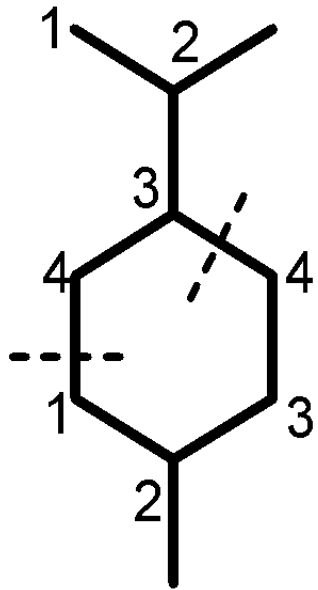
Тагетеноны и тагетоны содержатся в эфирном масле бархатцев (*Tagetes*) и определяют его запах.

2.3 МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ

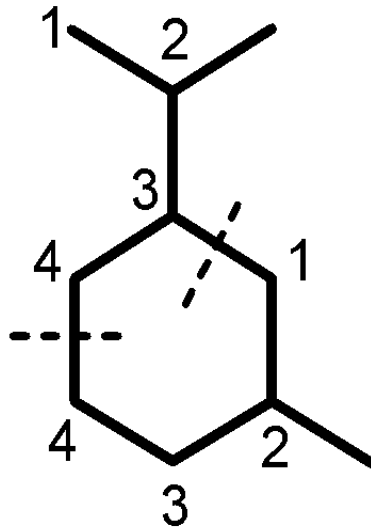
Большинство моноциклических монотерпеноидов имеет углеродный скелет *n*-ментана, который образован за счет 4-1 и 4-3 связей между изопреновыми звеньями.

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

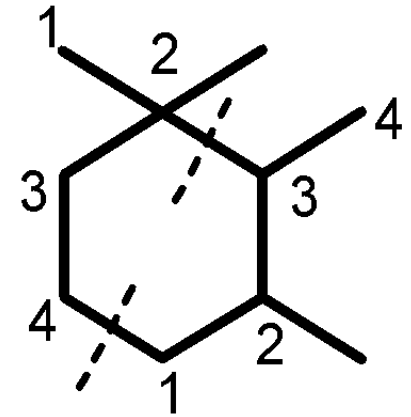
Примеры циклических структур:



пара-
МЕНТАН

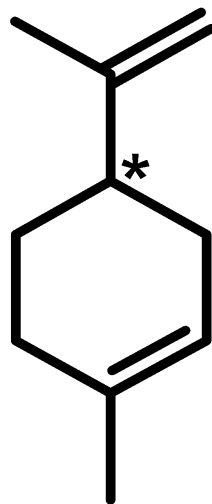


*мета-***МЕНТАН**



САФРАНАН

2.3.1 Углеводороды



Лимонен
*(*p*-1,8-
ментадиен)*

Нахождение в природе, применение

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

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

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

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

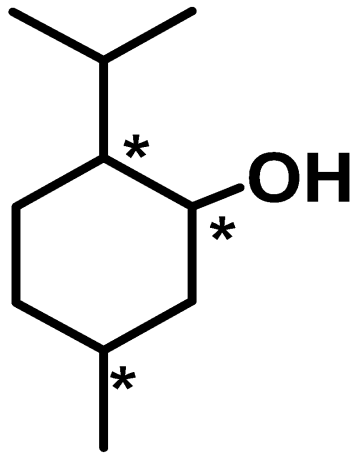
(-) – Лимонен и дипентен имеют скипидарный запах.

2.3.2 Спирты и их сложные эфиры

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

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

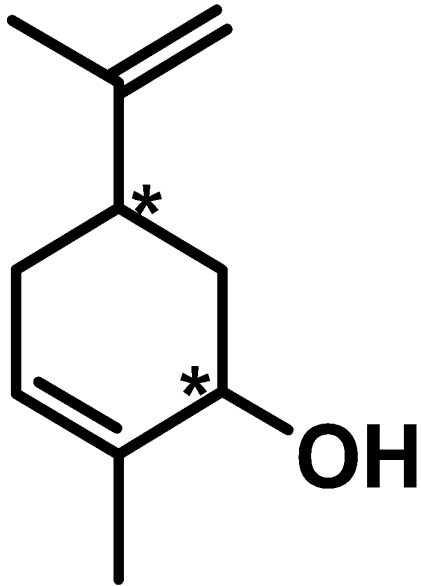
Моноциклические спирты:



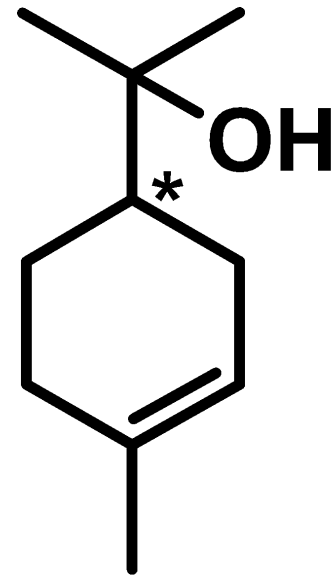
МЕНТОЛ

*(п-ментан-3-
ол)*

Моноциклические спирты:



карвеол
*(n-1,8-
ментади-
ен-6-ол)*

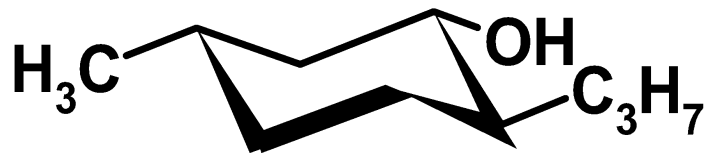


α -терпинеол
(n-1-ментен-8-ол)

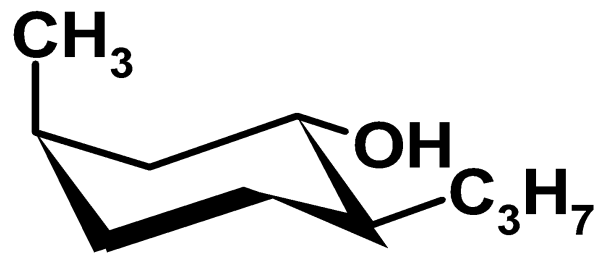
Особенности строения, нахождение в природе, применение

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

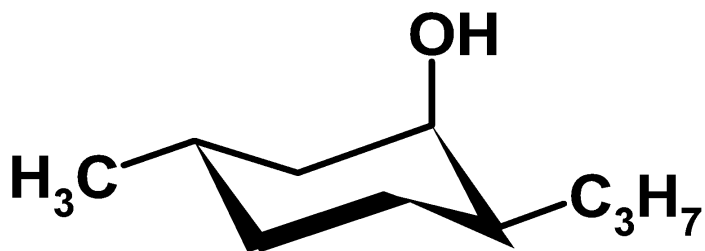
Это следующие диастереомеры: **ментол, изоментол, неоментол и неоизоментол**, каждый из которых имеет (+)- и (-)-формы



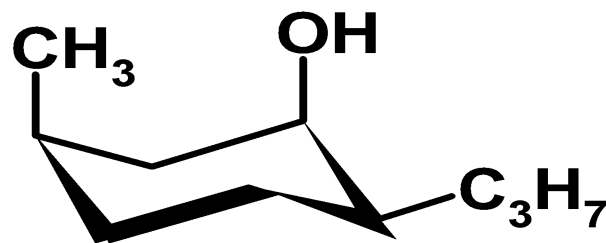
МЕНТОЛ



ИЗОМЕНТОЛ



НЕОМЕНТОЛ



НЕОИЗОМЕНТОЛ

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

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

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

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

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

Применение ментола

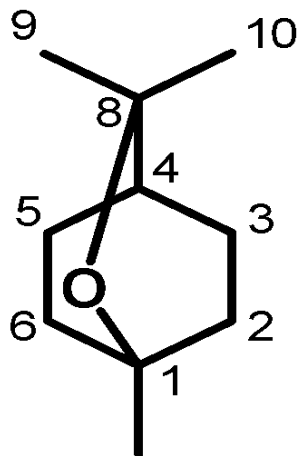
Ментол широко используется в производстве зубных средств, жевательной резинки, в пищевой, табачной промышленности и медицине – как антисептик, сырье для получения валидола и других сердечных препаратов, противоневралгических и других лекарственных средств.

Мировое производство ментола составляет примерно 6000 т.

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

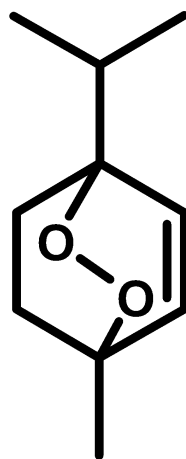
α -, β -, γ -Терпинеолы – третичные спирты, структурные изомеры. В природе распространен только α -терпинеол. Правовращающий α -терпинеол содержится в неролиевом, петигреновом, померанцевом маслах, левовращающий – в ряде эфирных масел хвойных деревьев. Запах цветочный направления сирени. Терпинеол в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

2.3.3 Оксиды и пероксиды



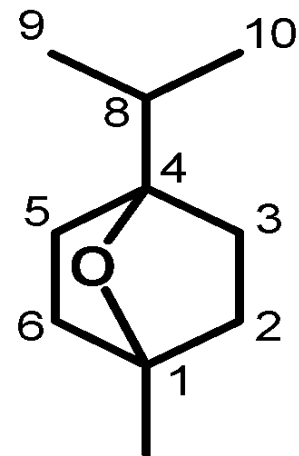
1,8-цинеол

(1,8-эпокси-п-ментан)



аскаридол

(1,4-эпокси-п-ментан)



1,4-цинеол

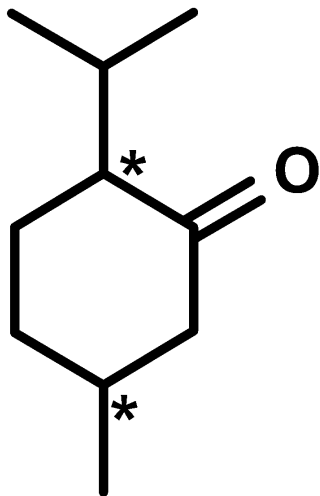
Нахождение в природе, применение

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

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

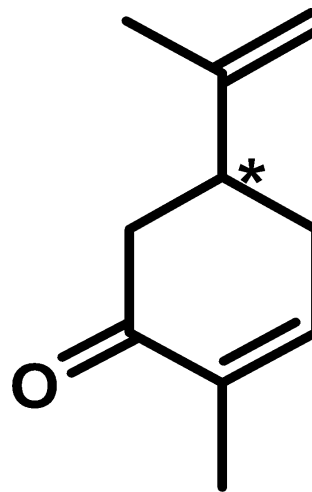
Аскаридол – органическая перекись..
Содержится (до 70 %) в масле одного из
видов полыни (*Chenopodium
antihelmenticum*) – в хеноподиевом масле, а
также в некоторых других маслах. Запах
очень неприятный, тошнотворный.
Обладает значительной токсичностью.
Ранее использовался в медицине как
противоглистное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

2.3.4 Оксосоединения



МЕНТОН

(*n*-ментан-3-он)



КАРВОН

(*n*-1,8-ментадиен-6-он)

Нахождение в природе, применение

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

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

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

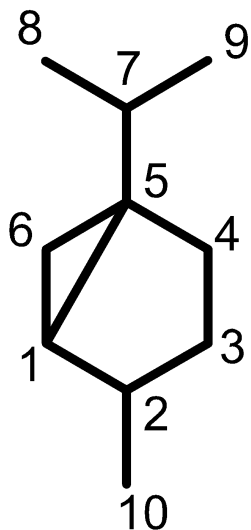
(-)-Карвон находится в масле кудрявой мяты (до 70 %), рацемат – в гераниевом масле. Имеет тминный запах с хлебным оттенком и сладковато-пряный освежающий вкус.

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

2.4 БИЦИКЛИЧЕСКИЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ

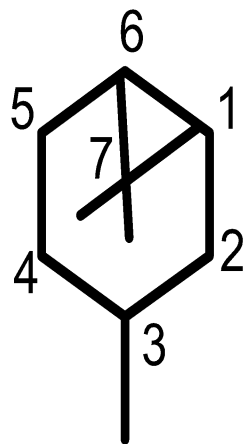
По характеру циклов и расположению заместителей бициклические структуры разделяют на группы, названия которым даны по названиям соответствующих насыщенных углеводородов.

Важнейшими являются следующие
структуры:



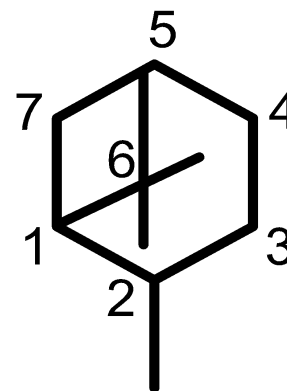
туян

(2-метил-5-изопропил-
бициклогексан)



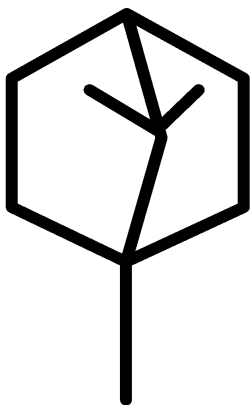
каран

(3,7,7-триметил-
бициклогептан)



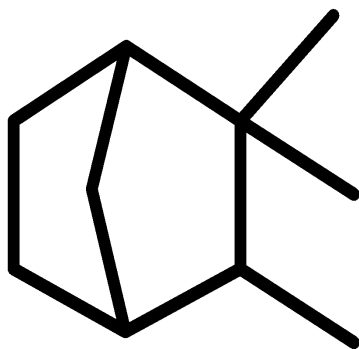
пинан

(2,6,6-триметил-
бициклогептан)



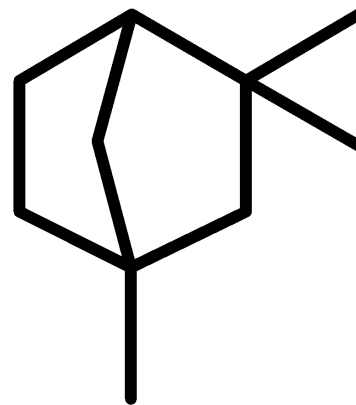
камфан

*(1,7,7-триметил-
бициклогептан)*



изокамфан

*(2,2,3-триметил-
бициклогептан)*

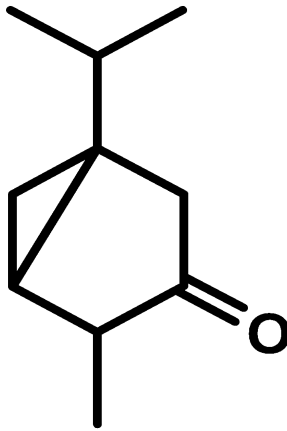


фенхан

*(1,3,3-триметил-
бициклогептан)*

2.4.1 Группа туйана

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



туйон

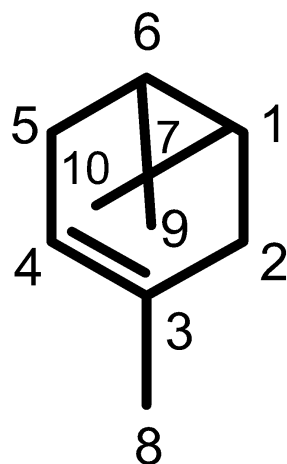
(2-метилен-5-изопропилбициклогексан-3-он)

Нахождение в природе, применение

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

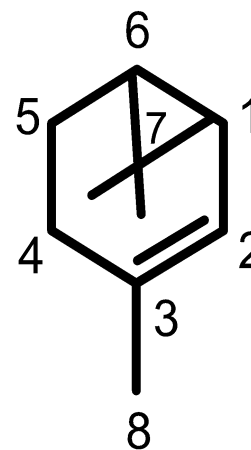
2.4.2 Группа карана

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



3-карен

3,7,7-триметилбициклогепт-3-ен)



2-карен

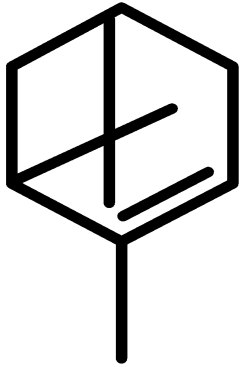
(3,7,7-триметилбициклогепт-2-ен)

Нахождение в природе, применение

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

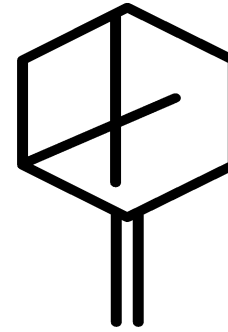
3-Карен используют как доступное сырье для синтеза душистых веществ, например, ментола.

2.4.3 Группа пинана



α -пинен

*(2,6,6-
триметилбициклогепт-2-ен)*



β -пинен

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

Нахождение в природе, применение

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

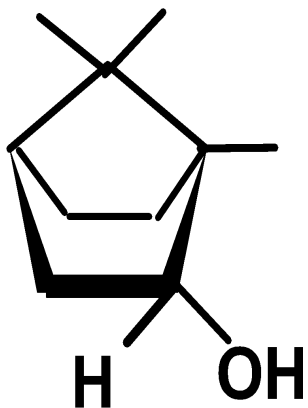
Имеет запах скипидара, широко используется в синтезе душистых веществ.

β -Пинен в эфирных маслах сопутствует **α -пинену**.

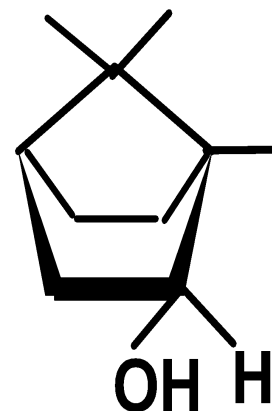
В маслах некоторых хвойных, например, в масле калифорнийской сосны *Pinus ponderosa*, β -пинен преобладает.

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

2.4.4 Группа камфана

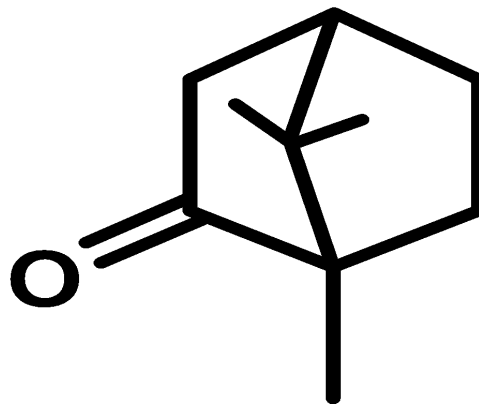
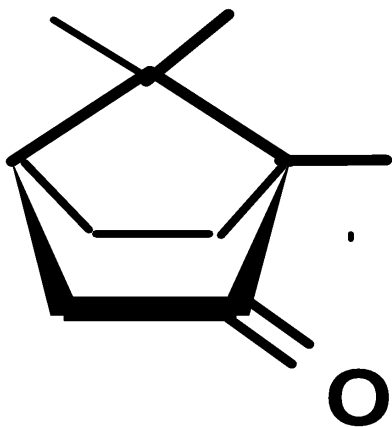


борнеол



изоборнеол

(1,7,7-триметилбициклогептан-2-ол)



камфора

*(1,7,7-триметилбцикло-
гептан-2-он)*

Нахождение в природе, применение

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

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

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

Изоборнеол найден лишь в эфирных маслах некоторых видов можжевельника.

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

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

Камфора существует в виде двух энантиомеров.

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

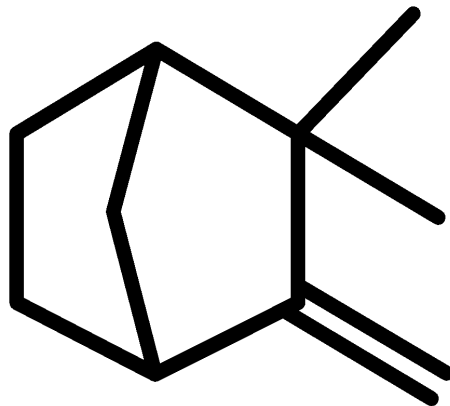
Менее распространена **левовращающая камфора**, которая присутствует в эфирных маслах **сибирской пихты**, некоторых видов полыни и др.

Камфора является одним из наиболее широко используемых на практике соединений.

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

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

2.4.5 Группа изокамфана



камфен

(2,2-диметил-3-метиленбициклогептан)

Нахождение в природе, применение

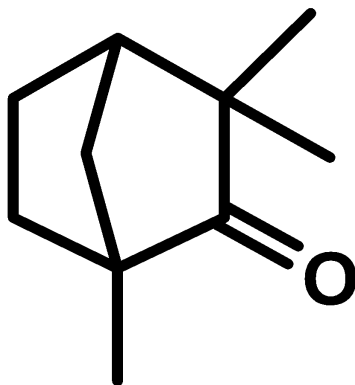
Камфен существует в виде двух энантиомеров.

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

Камфен имеет мягкий запах камфорного направления.

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

2.4.6 Группа фенхана



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

Нахождение в природе, применение

Имеет две энантиомерные формы.

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

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

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

2.5 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4 Показатель преломления

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

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

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

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

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