

## Тема: ЛЕКАРСТВЕННЫЕ РАСТЕНИЯ И СЫРЬЕ, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕРПЕНОИДЫ. ЭФИРНЫЕ МАСЛА.

1. Понятие о группе эфирных масел.
2. Классификация.
3. Физико-химические свойства.
4. Способы выделения.
5. Распространение в природе.
6. Биогенез.
7. Анализ эфирных масел.
8. Заготовка эфирномасличного сырья. Сушка. Хранение. Применение.

С древнейших времен человека интересовало разнообразие благоуханных запахов, присущее различным растениям, и поэтому можно считать, что с тех давних пор человек проявляет интерес к эфирным маслам.

Эфирными маслами называют летучие душистые вещества, вырабатываемые растениями и извлекаемые из них путем перегонки с водяным паром.

Это было обнаружено давно, когда **активное начало** запаха можно было выделить из растений при их осторожном нагревании и конденсации на холодной поверхности в виде смеси масла и водной фазы. Именно эта способность данных веществ обладать легкой летучестью и позволила их назвать эфирными маслами.

В дальнейшем понятие «эфирное масло» значительно расширилось, т.к. в него были включены вещества выделяемые экстракцией или отжиманием.

Получением и изучением эфирных масел на протяжении двух столетий занимались в основном фармацевты и классификация по химическому составу, поэтому не проводилась.

Название этой группе веществ дано давно, когда об их химизме еще ничего не было известно.

**Эфирными** они названы потому, что улетучиваются, как эфир, а **маслами** потому, что на ощупь они жирные и плавают на воде. Однако они ничего общего с жирами не имеют. Если на фильтровальную бумагу накапать масло и подогреть, то эфирные масла улетучиваются, оставляют почти сухую бумагу, а жирные, наоборот, растекаются по бумаге, образуя жирно пятно.

Только в начале 19 века появились работы по исследованию состава этих масел. **В России** их исследованием занимались такие известные химики: Александр Михайлович Бутлеров (докторская диссертация называлась «Об эфирных маслах»), А.Н. Реформаторский, Е.В. Вульф, В.И. Нилов.

К началу этих исследований в Европе было известно около 100 сортов перегнанных вод и 120 различных эфирных масел. В 20 веке уже было известно полторы тысячи масел.

Химические исследования масел позволили установить, что наиболее легкая часть масел состоит из углеводов, общая формула которых  $C_{10}H_{16}$ . Эти соединения получили общее название терпены, которое сохранилось до

настоящего времени. Кроме того были выделены родственные терпенам кислородосодержащие соединения, которые стали называться терпеноиды.

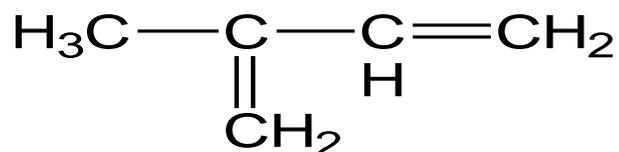
*Терпены, терпеноиды от «Terpenin» – скипидар, из которого немецкий ученый **Отто Валлах** в конце 80-х годов XIX столетия выделил первые терпены.*

*Позднее в связи с открытием родственных соединений название терпены стало использоваться ограничено и все соединения стали называть **терпеноиды** (хотя допускается и то и другое).*

Прежде, чем далее говорить об эфирных маслах, необходимо остановиться на одной из главных составных частей – терпенах или терпеноидах, с тем, чтобы понять, какое место занимают **терпеноидные эфирномасличные компоненты** в обширном и многообразном классе **изопреноидов**.

Терпеноиды – обширный класс природных органических соединений на основе изопрена с общей формулой  $(C_5H_8)_n$ , где  $n \geq 2$ .

**Изопрен** – это жидкость, получаемая сухой перегонкой натурального каучука или пропусканием паров скипидара через раскаленную железную трубку. Углеводород изопрен лежит в основе структуры всех терпеноидов. Они являются димерами, тримерами и т.д. изопрена.



изопрен

В настоящее время наиболее удобная классификация терпеноидов это классификация по составу.

Монотерпеноиды  $C_{10} H_{16}$

Сесквитерпеноиды  $C_{15} H_{24}$

Дитерпеноиды  $C_{20} H_{32}$

Тритерпеноиды  $C_{30} H_{48}$

Тетратерпеноиды  $C_{40} H_{64}$

Политерпеноиды  $(C_5 H_8)_n$

Первые 2 группы (моно- и сесквитерпеноиды) являются истинными эфирными маслами. Дитерпеноиды – это в основном горькие начала растений, хотя некоторые сесквитерпеноиды проявляют свойства горьких начал.

Тритерпеноиды – это неомыляемая часть растений, сапонины и жиры шерсти (напр., ланолин).

Тетратерпеноиды являются каротиноидами, красящими веществами растений.

Каучук и гута относятся к политерпеноидам.

К эфирным маслам также относится группа органических соединений, в состав которых входит бензольное ядро. Эту группу, входящую в состав эфирных масел, назвали **ароматической фракцией** (напр., тимол).

Классификация эфирных масел на основе входящих в них компонентов выглядит так.

### 1. **Монотерпены.**

1.1. Ациклические монотерпены (гераниол, нерол, гераниаль, цитронеол, цитронелаль).

1.2. Моноциклические монотерпены (ментол, цинеол, лимонен).

1.3. Бициклические монотерпены (камфора, боренол,  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, туйон).

### 2. **Сесквитерпеноиды** подразделяют на следующие подгруппы:

2.1. Ациклические сесквитерпены (фарнезол).

2.2. Моноциклические сесквитерпены (бисаболол).

2.3. Бициклические сесквитерпены (хамазулен, матрицин).

2.4. Трициклические сесквитерпены (ледол).

### 3. **Ароматические соединения.**

В этой и следующей лекциях мы рассмотрим только терпеноиды первых двух групп.

**Эфирные масла** (*Olea aethera*) – летучие, маслянистые жидкости, представляющие собой смесь душистых органических веществ, преимущественно терпеноидной или ароматической природы. В состав эфирных масел входят такие компоненты, как монотерпены, сесквитерпены, ароматические соединения, представленные простыми фенолами, углеводородами, фенилпропаноидами.

### **Физико-химические свойства.**

Эфирные масла – это бесцветные или желтовато – прозрачные жидкости, реже темно – коричневые (коричное масло), красные (тимиановое масло), зеленые от присутствия хлорофилла (бергамотовое масло), синие от присутствия азулена (масло ромашки, полыни, тысячелистника).

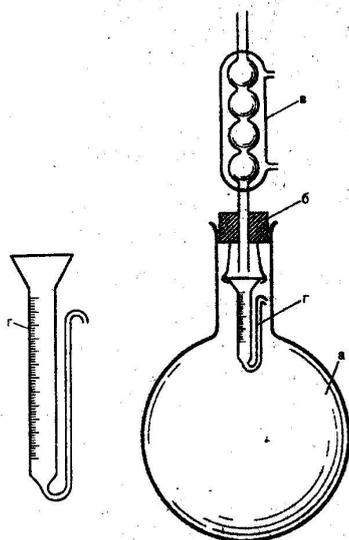
Всем им характерен **специфический запах**. На вкус они пряные, острые, жгучие. Они легче воды, за исключением коричневого, гвоздичного масел, которые тяжелее воды. Эфирные масла не растворяются в воде и при взбалтывании придают ей характерный запах и вкус. Они все хорошо растворяются в спирте, хлороформе, петролейном эфире. Реактив СуданIII окрашивает их в оранжевый цвет.

По своему химическому поведению все эфирные масла проявляют свойства ненасыщенных органических соединений, а также при наличии различных функциональных групп, входящих в молекулу терпеноида проявляют свойства альдегидов, кетонов, спиртов, фенолов, лактонов, кислот и др. соединений.

Для выделения эфирных масел из растения существует несколько способов, но чаще всего применяют перегонку с водяным паром, с водой или комбинированным способом.

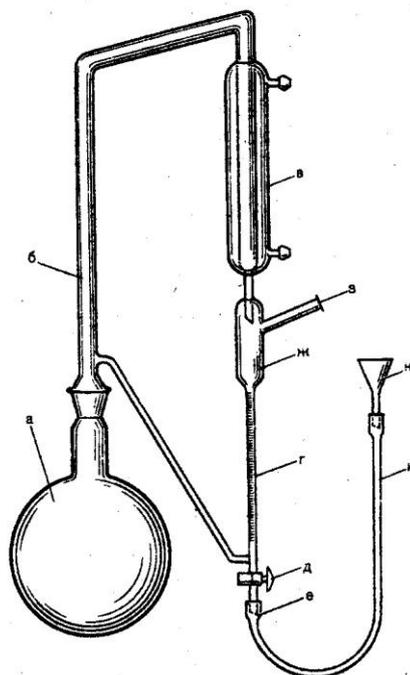
### 1. Перегонка.

а) для получения эфирного масла из растительного сырья используют метод перегонки с водяным паром, основанный на физическом законе парциального давления Дальтона-Ренье – две несмешивающиеся жидкости, нагреваемые вместе, закипают при температуре ниже точки кипения каждой жидкости в отдельности, и на свойствах эфирного масла – летучести и практической нерастворимости в воде. Пары воды из парообразователя, проходя через растительный материал, увлекают эфирное масло, которое конденсируется в холодильнике и собирается в приемник.



Прибор для определения содержания эфирного масла методом 1.

а — широкогорлая круглодонная или плоскодонная колба; б — резиновая пробка; в — обратный шариковый холодильник; г — градуированный приемник.



Прибор для определения содержания эфирного масла методами 2 и 3.

а — круглодонная колба; б — паропроводная изогнутая трубка; в — холодильник; г — градуированная трубка приемника; д — спускной кран; е — сливная трубка; ж — расширение; з — боковая трубка; и — резиновая трубка; к — воронка.

б) В некоторых случаях для получения эфирного масла применяют самый старинный способ получения эфирных масел из растительного сырья – перегонку с водой. Этот метод требует менее сложной аппаратуры, но дает меньший выход масла, качество которого может снижаться за счет подгорания сырья.

в) Перегонка с перегретым паром при повышенном давлении.

г) Перегонка при пониженном давлении. Уменьшение давления позволяет снизить температуру перегонки и тем самым сохранить составные части эфирных масел в неизменном виде.

Во всех случаях перегонки эфирных масел с водяным паром получается дистиллят, который собирается в приемник и отстаивается. Эфирные масла с

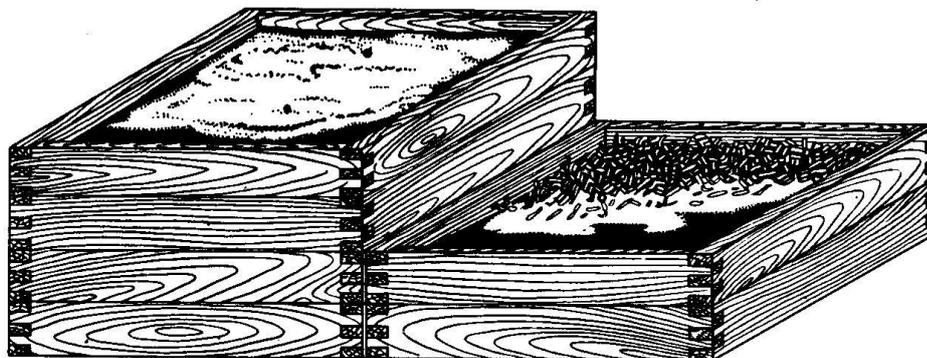
плотностью меньше единицы собираются в верхней части приемника над водой. В случае перегонки эфирных масел с плотностью больше единицы оно собирается под водой.

**2. Комбинированный способ.** Предварительно сырье замачивают в воде или в соленом растворе и затем перегоняют с водяным паром.

**3. Механическое измельчение** применяют при производстве эфирных масел из сырья, содержащего крупные поверхностные вместилища, напр., плоды цитрусовых. Эфирные масла получают путем прессования или соскребывания.

**4. Настаивание** или мацерация. Многократное настаивание растительного сырья в жире или масле

**5. Способ поглощения или анфлераж** – это поглощение жиром эфирных масел испаряющихся из цветков. Цветки насыпают в коробку, а сверху помещают пластинку, покрытую смесью свиного и бычьего сала. Испарившееся эфирное масло поглощается этим жиром.



Получение эфирного масла из цветов методом поглощения.

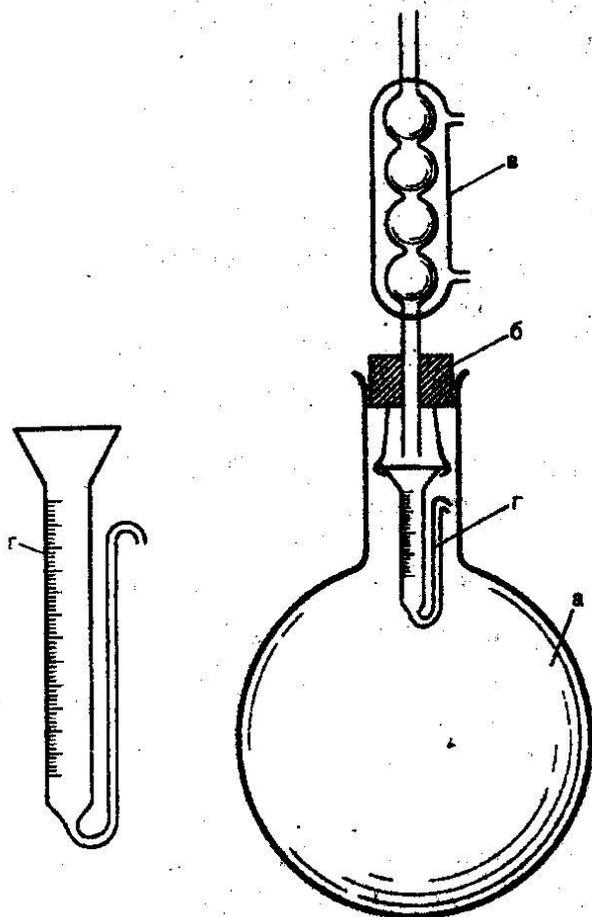
**6. Способ экстрагирования.** Применяется, как правило, в парфюмерии для получения эфирных масел, ценные компоненты которых разлагаются при перегонке.

а) Эфирные масла извлекают из сырья низкокипящими растворителями (эфиром, хлористым метилом), а также сжиженным газом (пропаном, бутаном). Растворитель легко удаляется, остаток подвергается очистке.

б) Эфирные масла извлекают жирным маслом, при температуре 50-70°C из которого эфирное масло можно извлечь спиртом.

На состав эфирного масла может влиять и способ его производства. Например, при экстракции бензолом эфирного масла из гвоздики в нем не оказалось кариофиллена, а вот в масле, полученном переработкой с водяным паром, он всегда содержится.

Использование того или иного способа зависит от морфолого-анатомических особенностей сырья, количества и состава эфирного масла.



Прибор для определения содержания эфирного масла методом 1.

а — широкогорлая круглодонная или плоскодонная колба; б — резиновая пробка; в — обратный шариковый холодильник; г — градуированный приемник.

Количество эфирного масла в сырье определяют в лаборатории по методу Гинзберга; навеску сырья, помещенную в большую колбу, перегоняют с водой, эфирное масло скапливается в подвешенном в колбе маленьком градуированном приемнике. По окончании перегонки отсчитывают занимаемый маслом объем и результат выражают в процентах.

**(В ГФ XI — это первый метод).**

Эфирные масла широко **распространены** у различных видов растений, но их содержание может колебаться от 0,001% (напр., в лепестках розы) до 20% (напр., в бутонах импортной гвоздики) на сухое вещество.

Однако свойство вырабатывать эфирные масла далеко не одинаково у всех растений. Низшие слоевцовые растения, как и высшие споровые, за немногими исключениями, не содержат эфирных масел. Напротив, маслообразовательный процесс сильно развит у хвойных и покрытосеменных. Но среди последних встречаются семейства, почти лишенные душистых

растений (злаки, осоки, пальмы). У некоторых же других семейств насчитывается большое количество эфирномасличных видов. К семействам особенно богатым душистыми видами относятся: сельдерейные, яснотковые, астровые, миртовые, рутовые, лавровые.

Эфирные масла встречаются в различных частях растения. Запах цветов служит для привлечения опыляющих насекомых, аромат их обычно очень нежный, но содержание масла в них часто очень низкое.

Больше масла накапливают листья, особенно степных растений, где масло, по-видимому, испаряясь, служит защитой от перегревания. В стеблях масла обычно содержится мало. В стволах хвойных деревьев и некоторых тропических растений нередко скапливается значительное количество масла. Встречается эфирное масло в плодах и иногда в подземных органах.

**Накопление** масла в растениях зависит от вида растения. Причем накопление происходит неодинаково в разных частях растения. Например, у Лаванды наиболее богаты маслом цветки, беднее листья. У Герани розовой наоборот большой выход масел дают листья, а в лепестках масло отсутствует.

Изменяется количество и состав масел у одного и того же растения и в течение вегетационного периода. Напр., у кориандра незрелые плоды имеют очень неприятный запах, а зрелые обладают очень приятным запахом кардамона. Лист мяты перечной дает максимальный выход эфирного масла вначале и середине цветения, а затем количество его снижается. Меняется состав мятного масла. Главная его составная часть – ментол, накапливается к концу лета, а затем уменьшается. Ментол в начале лета находится главным образом в свободном состоянии, а к осени переходит в сложные эфиры.

Для установления рациональных сроков сбора сырья необходимо знать количество и состав масла в разные периоды вегетации.

**Физиологическая роль** эфирных масел заключается в том, что они обладают биологической активностью. Точное их использование растениями не установлено, но существуют 2 теории:

- эфирные масла это «отбросы растений»;
- эфирные масла участники обмена.

В тканях растений эфирные масла скапливаются в особых образованиях, что наблюдается под микроскопом. Эти образования двух типов: *экзогенные* (внешние) и *эндогенные* (внутренние).

К *экзогенным* образованиям эпидермального происхождения относят: железистые пятна (скопление масла под кутикулой эпидермиса; чаще всего встречаются в лепестках цветков);

Волоски с одноклеточной, железистой головкой на ножке (встречаются на цветках и листьях);

Эфирномасличные железки, состоящие из крупной многоклеточной головки, из 4 – 8 и более выделительных клеток на ножке, из 1 – 2 очень коротких клеток, почти сидячие, часто в углублениях листа, стебля или чашечки.

К *эндогенным* образованиям, развивающимся в паренхимных тканях, относятся выделительные клетки (встречаются в корнях и корневищах).

Погруженные вместилища с эфирным маслом, круглые и овальные в кожуре плодов, мезофилле листа, в подземных органах, в коре.

Вытянутые вместилища называются каналцы или ходы. Встречаются часто в плодах, вдоль проводящих пучков в стеблях, листьях, корнях, древесине. В подземных органах назначением эфирных масел, вероятно, является защита от насекомых и грызунов. В коре и древесине эфирные масла выполняют роль ранозаживляющих средств.

Эфирное масло во вместилищах часто смешано со слизью и смолой.

#### **Анализ эфирных масел.**

Анализ эфирных масел имеет целью установление подлинности и доброкачественности. Для этого определяют цвет, запах, вкус (сравнивая со стандартным образцом); угол вращения, плотность, показатель преломления, растворимость в спирте, кислотное и эфирное числа, эфирное число после ацетилирования.

**Цвет** (и прозрачность) устанавливают, поместив 10 мл масла в цилиндр из прозрачного бесцветного стекла диаметром 2 – 3 см, наблюдая в проходящем свете.

**Запах** определяют следующим образом: 0,1 мл (2 капли) масла наносят на полоску фильтровальной бумаги длиной около 12 см и шириной 5 см так, чтобы масло не смачивало края бумаги, и сравнивают запах испытуемого образца через каждые 15 мин с запахом контрольного образца, нанесенного таким же образом на фильтровальную бумагу. В течение 1 часа запах должен быть одинаков с запахом контрольного образца.

**Вкус** устанавливают, прикладывая к языку полоску фильтровальной бумаги с нанесенной на нее каплей масла или крупинку смеси 1 г сахарной пудры с 1 каплей испытуемого масла.

**Температуру застывания** определяют в специальном приборе, состоящем из сосуда с охлаждающей смесью, в который помещают пробирку с испытуемым маслом. Высота слоя масла должна составлять не менее 5 см. С помощью термометра отмечают наиболее высокую температуру остающуюся короткое время постоянной с момента застывания вещества, и принимают ее за температуру застывания.

**Кислотное число** – количество миллиграммов КОН, пошедшее на нейтрализацию свободных кислот, содержащихся в 1 г эфирного масла.

**Эфирное число** – количество миллиграммов КОН, пошедшее на омыление сложных эфиров, содержащихся в 1 г эфирного масла. **Эфирное число после ацетилирования** определяют в тех эфирных маслах, которые содержат такие ценные спирты, как линалоол, гераниол и др. Зная эфирное число после ацетилирования и эфирное число, по разности можно определить количество свободных спиртов в масле.

#### **Определение примесей в эфирном масле.**

1. Определение спирта. На часовое стекло с водой, помещенное на черную бумагу, пипеткой наносят несколько капель эфирного масла. Не должно быть заметного помутнения вокруг капли масла.

2. Определение жирных и минеральных масел. 1 мл эфирного масла взбалтывают в пробирке с 10 мл 90% этанола. Не должно появляться мути и жирных капель.

*Константы эфирных масел и методы их определения приведены в ГФ XI.*

**Заготовка.** Эфирномасличное сырье собирают в определенной фазе развития растения – во время наибольшего их накопления. Особенности накопления и сбора указаны при описании каждого растения.

**Сушка.** Медленно, при температуре 25–30°C, без проветривания, раскладывая сырье толстым слоем.

**Хранение.** Кислород воздуха и влага способствуют изменению состава эфирного масла. Одни компоненты окисляются, другие гидролизуются. Поэтому сырье следует хранить в сухом, чистом помещении, без прямого попадания солнечных лучей, отдельно от непахучего сырья, в плотно закрытых бочках или ящиках, выложенных бумагой. Масло хранят в склянках темного стекла или бидонах, наполненных доверху. Температура в помещении должна быть не выше 15° С.

**Применение.** В медицине эфирномасличное сырье используют в виде настоев, отваров, сиропов, сборов. На галеновых фабриках готовят настойки, экстракты; на эфирномасличных заводах выделяют составные части эфирных масел.

В медицине эфирные масла и сырье применяются например от кашля (анис, чабрец), как седативные (валериана), сердечные (камфора), противовоспалительные и бактерицидные (шалфей, эвкалипт, ромашка). Часто эфирные масла входят в состав мазей, линиментов и пр.

Масла хвойных улучшают комнатный воздух, употребляются также для натираний и для ванн.

Большее применение эфирные масла находят в парфюмерии, косметике, мыловаренной и пищевой промышленности, а некоторые также в технике. В парфюмерии к эфирным маслам и композициям добавляют «фиксаторы запаха», которые благодаря высокой температуре кипения способны удерживать в растворе легколетучие масла и тем препятствовать их быстрому испарению. В качестве фиксаторов используют некоторые душистые смолы, например из тополевых почек, из дубового мха и некоторые тропические смолы.

