

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.

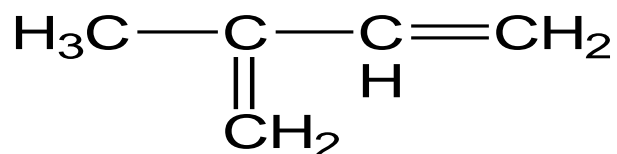
*Терпены, терпеноиды от «Terpenin» – скипидар, из которого немецкий ученый **Отто Валлах** в конце 80-х годов XIX столетия выделил первые терпены.*

*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, α -пинен, β -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).

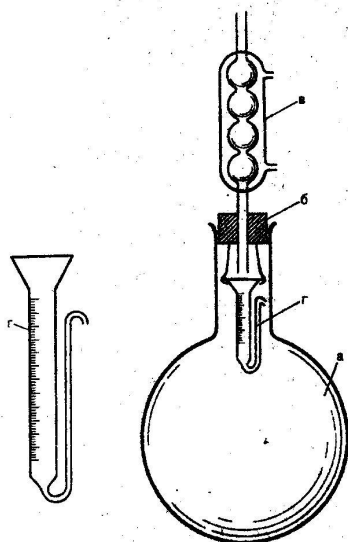
Всем им характерен **специфический запах**. На вкус они пряные, острые, жгучие. Они легче воды, за исключением коричневого, гвоздичного масел, которые тяжелее воды. Эфирные масла не растворяются в воде и при взбалтывании придают ей характерный запах и вкус. Они все хорошо растворяются в спирте, хлороформе,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

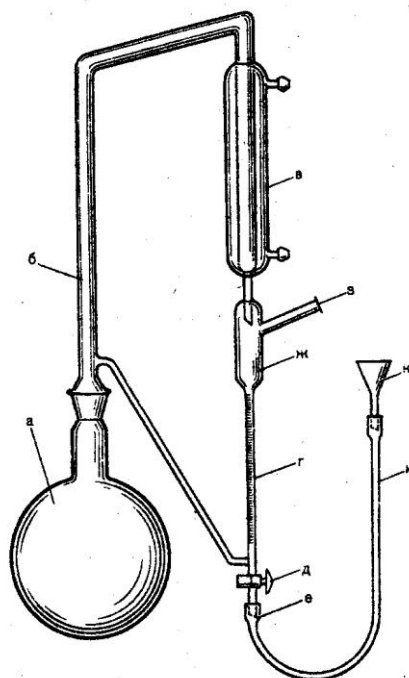
1. Перегонка.

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

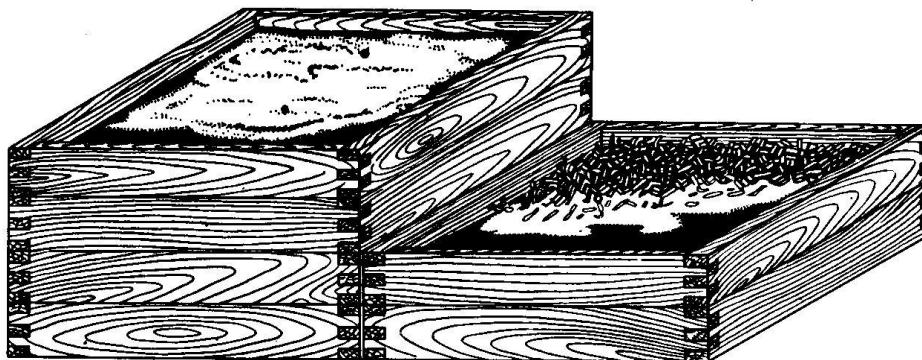
плотностью меньше единицы собираются в верхней части приемника над водой. В случае перегонки эфирных масел с плотностью больше единицы оно собирается под водой.

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.

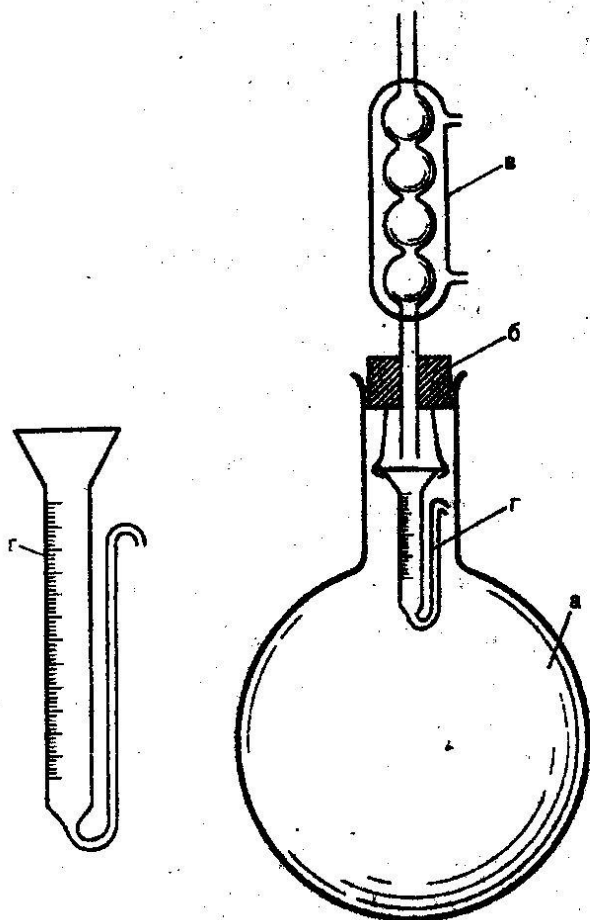
6. Способ экстрагирования. Применяется, как правило, в парфюмерии для получения эфирных масел, ценные компоненты которых разлагаются при перегонке.

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.

