



ЛЕКЦІЯ 11

ТЕМА: Ефірні олії та терпеноїди

План:

1. Ефірні олії: поняття, класифікація
2. Монотерпени і монотерпеноїди
3. Сесквітерпеноїди
4. Ароматичні сполуки
5. Поширення та застосування ефірних олій
6. Дитерпени
7. Тритерпени
8. Сапоніни

1. Ефірні олії: поняття, класифікація

Ефірні олії – багатокомпонентні суміші летких органічних сполук, що утворюються в рослинах і зумовлюють їх запах.

До ефірних олій входять вуглеводні, спирти, прості і складні ефіри, альдегіди, кетони, кислоти аліфатичного ряду і циклічні.

Циклічні сполуки поділяються на гідроциклічні, до яких належать терпени та їхні похідні, та сполуки ароматичного ряду. В ефірних оліях переважають вуглеводні, але найбільш цінною складовою частиною є кисневмісні сполуки, особливо спирти і ефіри, які мають приємний запах.

Класифікація ефірних олій і ефірноолійної сировини базується на будові основних цінних складових частин:

1. Монотерпени
2. Сесквітерпени
3. Ароматичні сполуки

2. Монотерпени та монотерпеноїди

Монотерпени і їхні кисневі похідні поширені у вільному стані, входять до складу ефірних олій. Утворюються з двох С₅-одиниць за ізопреноїдним правилом «голова до хвоста». Класифікують монотерпени за кількістю циклів на ациклічні, моноциклічні і біциклічні.

Ациклічні монотерпени відносяться до типу 2,6-диметиллоктану і можуть мати три, два або один подвійний зв'язок. Вони представлені вуглеводнями (мірцен і його ізомер

ЛІКАРСЬКІ РОСЛИНИ ПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМ



оцимен), спиртами (гераніол, ліналоол, цитранелол), альдегідами (цитраль, цитронелаль) тощо.

Моноциклічні монотерпени належать до типу п-ментану. З ненасичених вуглеводнів типу ментану найбільш поширені лімонен, α -, β - і γ -терпінен, α - і β -феландрен та ін. У складі ефірних олій часто зустрічаються кисневмісні похідні ментану: спирти (ментол, терпінеол), кетони (ментон, пулегон, карвон), окиси (цинеол) і перекиси (аскаридол).

Біциклічні монотерпени мають два конденсовані неароматичні кільця. В залежності від структури вуглеводня їх поділяють на типи: туйану, карану, пінану, камфану, фенхану та ін. Похідні туйану зустрічаються у рослинах родів туя, пижмо, яловець. Для похідних карану характерні основний циклогексановий і тричленний бічний цикл, який утворюється з ізопропіленової групи ментану. Існують дві ізомерні форми Δ^3 -карен і Δ^4 -карен. Сполуки містяться в сировині берези. Біциклічні монотерпеноїди типу пінану виявлені в плодах ялівцю, квітках пижма, глиці сосни. Монотерпеноїди типу камфану знайдені в кореневищах з коренями валеріани, деревині камфорного лавру, глиці і олії ялиці.

3. Сесквітерпеноїди

Сесквітерпени та їхні похідні є найпоширенішою групою серед відомих терпенів як за кількістю сполук (досліджено понад 2000 представників), так і за різноманіттям структурних варіантів і чисельністю типів. Сесквітерпени часто зустрічаються разом з монотерпенами в ефірних оліях. У таких випадках їх знаходять в особливих клітинних структурах. Сесквітерпени є практично в усіх вищих рослинах.

Подібно до монотерпенів, сесквітерпени існують в ациклічній і циклічній (моноциклічні, біциклічні і трициклічні) формах. Відомо понад 200 основних типів вуглеводневого скелета сесквітерпенів.

Ациклічні сесквітерпени утворюються з трьох C5-одиниць за ізопреноїдним правилом «голова до хвоста». Структуру їх зображують лінійно або у вигляді незамкненого ланцюга. Ациклічний сесквітерпеноїд фарнезол знайдений в квітках липи.

Моноциклічні сесквітерпени – це сполуки з циклогексановим одним незамкненим гідроароматичним



ЛІКАРСЬКІ РОСЛИНИ ПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

кільцем та двома–чотирма подвійними зв'язками. Поширеними в природі є сполуки типів бісаболану (лимон, ромашка, імбир, види сосни), гумулану (хміль), елеману (аїр).

Біциклічні сесквітерпени мають два конденсовані вуглеводневі кільця з двома — чотирма подвійними зв'язками. За будовою кілець та типом конденсації або зв'язку сесквітерпени поділяють на типи, основними з яких є кадінан, евдесман і гвайан. Сполуки типу кадінану і евдесману знайдені в сировині аїру, валеріани, берези, оману та ін. Похідними гвайану є гвайол, азулен, хамазулен, гвайазулен тощо, які відрізняються за розташуванням замісників і подвійних зв'язків. Азулени у вільному стані в природі не зустрічаються. Похідні гвайану виділені з ромашки лікарської, полину гіркого, деревію, арніки, евкаліпта.

Окрему групу сесквітерпеноїдів складають **сесквітерпенові лактони** з високою фармакологічною активністю. Відомо понад 1200 сполук (моно-, бі- і трициклічних), які виділені переважно з рослин родини *Asteraceae*, але зустрічаються також в родинях *Amaranthaceae*, *Lamiaceae*, *Magnoliaceae*, *Lauraceae*, *Ariaceae* і в деяких грибах.

Незвичайну хімічну будову має ароматичний сесквітерпеновий димер госипол з бавовнику. Відомі також нелеткі сесквітерпенові ацилгліцероли (гліцериди), ефіри і алкалоїди. Сесквітерпенові лактони, які входять до складу ефіроолійної сировини, мають виражену протимікробну і протимікозну дію. Цитотоксичну дію сесквітерпенових лактонів пов'язують з ненасиченим лактонним кільцем, кетогрупою або епоксидним угрупованням. Складноєфірні радикали виконують роль «носія», який забезпечує проникнення речовини крізь клітинні мембрани.

Деякі сесквітерпенові лактони викликають загибель комах внаслідок несвоєчасного метаморфозу. Ці речовини є потенційними антифідантами і атрактантами комах. Вважають також, що лактони є інгібіторами амілаз і протеаз, їм властива регулююча дія на проростання насіння та ріст рослин.



4. Ароматичні сполуки

При вивченні біосинтезу монотерпенів накопичені переконливі докази, що γ -терпінен є генетичним попередником ароматичних сполук типу *p*-цимену.

Крім похідних цимену, до летких ароматичних сполук, що входять до складу ефірних олій, належать похідні бензолу (бензальдегід, ванілін) і похідніфенілпропану (анетол, евгенол тощо). Носіями приємного запаху є ефіри (анетол, піперонал), альдегіди (анісовий альдегід, ванілін), спирти (тимол, карвакрол).

5. Поширення та застосування ефірних олій

Ефірні олії дуже поширені в природі. Більш як 2,5 тис. вищих рослин здатні їх накопичувати. Лишайники і папороті не синтезують компоненти ефірних олій. Багаті на ефірні олії рослини тропіків. До числа родин, багатих на ефірні олії, належать *Lamiaceae*, *Apiaceae* і *Asteraceae* (близько 180 родів в кожній родині), *Rosaceae* (58 родів).

Вміст ефірних олій в різних видах рослин коливається від 0,01 до 5 %, а для деяких видів, наприклад пуп'янків гвоздичного дерева і плодів цитрусових, досягає 20 %. В онтогенезі рослин змінюється процентний вміст олії, співвідношення компонентів, а інколи навіть відмічається повне зникнення одних і поява інших речовин, які не виявлялися раніше. В листках найбільше ефірних олій знаходиться перед і на початку цвітіння; в квітках – під час цвітіння; в коренях – після відмирання наземної частини; в бруньках – під час їх бубнявіння.

У більшості своїй всі частини рослин містять олії однакового складу, але бувають випадки, коли органи містять різні олії, які різко відрізняються за складом. Так, наприклад, в олії кори цейлонської кориці переважає коричний альдегід, в листках – евгенол, в коренях – камфора.

Ефірні олії локалізуються в різних частинах рослини, виробляються і накопичуються в особливих екзогенних і ендогенних утвореннях. Перші з них розвиваються з епідермальної тканини; до них належать залозисті «плями», залозисті волоски і ефірноолійні залозки. Найбільш прості з них, залозисті «плями», знаходяться на пелюстках квіток троянди,



ЛІКАРСЬКІ РОСЛИНИ ПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

фіалки, конвалії. До ендогенних утворень, що розвиваються в паренхімних тканинах, відносяться секреторні клітини, вмістища (схизогенні та лізогенні), секреторні каналці і ходи. Частіше спостерігається комбінований тип вмістищ — схізолізогенний, коли відбувається розходження клітин, а потім міжклітинний простір збільшується за обсягом завдяки розчиненню клітин під впливом ефірної олії. Вони зустрічаються в шкірці плодів, в паренхімі коренів і кореневищ, мезофілі листка (наприклад, плоди цитрусових, корені і кореневища дивини, листки евкаліпта). Ефіроолійні каналці типові для плодів рослин з родини *Ariaceae*. У медицині застосовують ефіроолійну сировину, ефірні олії, їх окремі фракції та компоненти (ментол, камфору, тимол).

Ефірні олії виявляють бактеріостатичну, антисептичну, дезинфікуючу та фунгістатичну дію. Крім того, вони здатні слабкіше або сильніше подразнювати шкіру. Скипидарна, камфорна, розмаринова олії та інші входять до складу багатьох мазей, які прописують при ревматизмі, невралгії і простудних захворюваннях.

Розчинені в жирах ефірні олії після нанесення на шкіру гальмують запалення. Через шкіру вони можуть проникати у кров і розноситися по тілу. Використовують їх також для інгаляцій, бо вони полегшують відкашлювання.

Як відхаркувальні засоби використовують ефірні олії, які виділяються легенями в незмінному вигляді. Вони впливають на секрецію бронхів, збільшують або зменшують кількість мокротиння. У малих дозах викликають гіперемію слизової оболонки, підвищують секреторну функцію бронхів (при інгаляції, прийманні всередину) і викликають збільшення кількості секрету, його розрідження і прискорення евакуації. Ефірні олії збуджують дихальний центр. Ряд ефірних олій при резорбтивному застосуванні мають слабку анальгезуючу та седативну активність.

Використовують ефіроолійні рослини і як сечогінні засоби, що пов'язане з їх подразнюючою дією на нирки. Деякі компоненти ефірних олій подразнюють слизову оболонку ротової порожнини і ШКТ.

У малих дозах вони посилюють слиновиділення та секрецію шлунка, поліпшують травлення. Це досягається вживанням ефіроолійної сировини як приправи до їжі (кориця, гвоздика, м'ята, кмин та ін.).

ЛІКАРСЬКІ РОСЛИНИ ПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМ



Ряд ефірних олій і ефірноолійної сировини (чебрець, пижмо, дивина, полин протиглисний та ін.) виявляють антигельмінтну дію.

Важливою властивістю терпеноїдів, які входять до складу ефірних олій, є здатність окислюватися киснем повітря за місцем подвійного зв'язку з утворенням перекису. При розкладанні він перетворюється на окис із вивільненням атомарного кисню, який з киснем повітря утворює озон. Приємний запах, який відчувається в хвойних лісах, зумовлений не тільки ефірними оліями, але й присутністю озону. Леткі фітонциди рослин і озон створюють лікувальну атмосферу для хворих на легені.

6. Дитерпени

У природі виявлено понад 800 дитерпенів різних типів, загальної формули $C_{20}H_{32}$. Як і інші терпени, **дитерпени** можуть мати ациклічну, моно-, ди-, три- та тетрациклічну будову. До найпоширеніших відносять такі типи: лабдану, абіетану, каурану. Деякі дитерпени досить поширені в рослинному світі. Наприклад, спирт фітол є фрагментом хлорофілу. Гіркий смак рослин родини *Lamiaceae* зумовлений дитерпенами. У смолах та бальзамах (розчини смол в ефірній олії) містяться дитерпеноїди, які відносять до сполук типу абіетану – смоляні кислоти – абієтинова, ламбертинова та левопімарова. До типу каурану належить відомий цукрозамінник стевіозид. Він біогенетично споріднений з важливим рослинним гормоном – гібереліновою кислотою. Найчастіше зустрічаються дитерпенові сполуки у родинях *Pinaceae*, *Ericaceae*, *Tymelaceae*, *Euphorbiaceae*.

Дитерпеноїди мають високу фізіологічну активність, але часто бувають токсичними та канцерогенними. У медицині знаходять застосування дитерпенові алкалоїди з рослин родів *Aconitum*, *Delphinium*, *Taxus*. Як цукрозамінювач застосовують стевіозид. Моноциклічним дитерпеновим спиртом є вітамін А. Фітол використовується як основа для напівсинтезу токоферолу та вітаміну К. Дитерпеноїди шавлії та розмарину впливають на активність протеаз. Смоляні кислоти зумовлюють ранозагоювальні властивості живиці.

У флорі України найпоширенішими джерелами терпеноїдних сполук, зокрема дитерпенів, є представники



ЛІКАРСЬКІ РОСЛИНИ ПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

родини *Pinaceae*: сосна звичайна – *Pinus sylvestris* L., ялина європейська (смерека) – *Picea abies* L., ялиця сибірська – *Abies sibirica* L.

Сировиною, що містить дитерпени, є також листя стевії. Їх заготовляють від трав'янистої рослини стевії Ребо – *Stevia rebaudiana*, родина айстрові – *Asteraceae*. Рослину називають ще медовою травою, або стевією цукровою. Походить з країн Південної Америки. Культивують як однорічну рослину в Україні, Молдові, Німеччині, Китаї, США, Канаді та ін.

До складу сировини входять вісім глікозидів солодкого смаку, агліконом яких є тетрациклічний дитерпеновий спирт типу каурану — стевіол. Основні глікозиди: стевіозид (5–10 %), який в 300 разів солодший за сахарозу, ребаудіозид А (2,4 %) – солодший в 450 разів. Біосинтез стевіолу подібний до синтезу важливого рослинного гормону – гіберилінової кислоти. Вчені вважають, що глікозиди стевіолу контролюють рівень цієї кислоти в рослинах.

Медичне і профілактичне застосування має подрібнена сировина (порошок, таблетки, капсули) або чистий стевіозид, який одержують у промислових обсягах, як заміник цукру. Стевія є безкалорійним продуктом, нормалізує артеріальний тиск, функціонування нервової системи, обмін вуглеводів, особливо у людей із зайвою вагою; діє кардіотонічно.

7. Тритерпени

Тритерпени мають у молекулі ізопренову одиницю C_5H_8 , яка повторюється шість разів і утворює сполуки сумарної формули $C_{30}H_{48}$. Будова тритерпенів звичайно циклічна, за винятком сквалену, який є біогенетичним попередником тритерпенів і стероїдів.

Тритерпеноїди містяться у рослинах у вільному стані та у вигляді глікозидів, які називають **тритерпеновими сапонінами**. За кількістю циклів у молекулі тритерпеноїди поділяють на **тетрациклічні** та **пентациклічні**. Останні більш поширені. Відомо понад 3000 тритерпенових сполук, що відносяться за будовою до 20 основних типів. Головні типи тетрациклічних тритерпенів являють собою похідні родоначальних вуглеводородів: ланостану, циклоартану і дамарану.

ЛІКАРСЬКІ РОСЛИНИ ПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМ



Найпоширеніші типи пентациклічних сапонінів – це типи лупану, гопану, фріделану, урсану (α -амірину), олеанану (β -амірину).

Тритерпеноїди, що містять альдегідну, лактонну групи або ефірні зв'язки, нестійкі та можуть змінюватися у процесі виділення з рослин. Значна частина пентациклічних сполук містить у своєму складі кислотне угруповання.

Тритерпеноїди визначені більш як у 70 родин, для яких вони часто бувають хемотаксономічними маркерами. У природі найчастіше зустрічаються похідні α - і β -амірину, наприклад олеанолова, урсолова та бетулінова кислоти, але більший фізіологічний вплив мають сапоніни. Тритерпеноїди локалізуються у живиці, молочному соку, покривних тканинах багатьох рослин, наприклад у родині *Rosaceae* (*Potentilla erecta*, *Rubus caesius* та ін.), а також у грибах (*Inonotus*, *Ganoderma*). Біологічна роль тритерпеноїдів у життєдіяльності рослин остаточно не з'ясована.

8. Сапоніни

Сапонінами (від латин. *Sapo* – мило) називають глікозиди рослинного та тваринного походження, більша частина яких виявляє поверхневу, гемолітичну активність та токсичність по відношенню до холоднокровних тварин.

Молекули сапонінів, як і інших глікозидів, складаються з сахарної частини та аглікону, який називають сапогенином. За типом аглікону тритерпенові сапоніни поділяють на групи дамарану, циклоартану, лупану, фріделану, урсану, олеанану та ін. Глікозиди містять один чи два вуглеводні ланцюги лінійної або розгалуженої структури. Найчастіше вуглеводний ланцюг знаходиться у положенні C-3, але зустрічаються речовини, що містять вуглеводний залишок по карбоксильній групі аглікону. У вуглеводному ланцюзі може знаходитися від 1 до 11 моносахаридів: D-глюкоза, D-галактоза, D-ксилоза, L-арабіноза, L-рибоза, D-фукоза, L-рамноза та D-глюкуронова кислота. До складу деяких глікозидів входять залишки органічних кислот, наприклад ангелікова, тиглінова, корична, оцтова та ін.

Сапоніни виявлено у 900 видах рослин, що відносяться до 90 родин. **Тетрациклічні тритерпенові сапоніни** містить обмежена група родин – *Araliaceae*, *Cucurbitaceae* та деякі ін.



ЛІКАРСЬКІ РОСЛИНИ ПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

Пентациклічна група значно поширена в природі у рослинах 40 родин, зокрема *Fabaceae*, *Caryophyllaceae*, *Asteraceae*, *Araliaceae*, *Polygalaceae*, *Lamiaceae* тощо. З вищих спорових рослин тритерпенові сапоніни містять деякі види папоротей. Дуже рідко сапоніни трапляються в організмі тварин.

Наявність сапонінів виявлена в усіх частинах рослин, але накопичуються вони переважно у коренях, кореневищах, бульбах, плодах, значно менше в корі та наземній частині. Вміст сапонінів у різних видах рослин коливається у широких межах – від слідів до 10 % (мильне дерево – *Quillaja saponaria*). Вміст сапонінів змінюється в залежності від періоду вегетації та кліматичних умов.

У рослинах сапоніни перебувають у вільному стані або у поєднанні з іншими речовинами. Найчастіше їх буває декілька, причому один або два домінують за кількісним вмістом. При вивченні сапонінів у рослинах були виявлені деякі особливості у їх накопиченні. Рослини, що містять велику кількість ефірної олії, звичайно бідні на сапоніни.

Незважаючи на значне поширення тритерпенових сапонінів у природі та давнє використання їх людиною, вивчені вони недостатньо внаслідок складності хімічної і стереохімічної будови. Їх досліджувало багато зарубіжних та вітчизняних вчених.

Існує три точки зору на роль сапонінів у житті рослин: сапоніни – проміжна ланка між низькомолекулярними та полімерними речовинами, що містять вуглець; вони — резервні речовини (містять багато сахарів); захищають рослину (їх не поїдають комахи). Тритерпенові сапоніни впливають на проникність рослинних клітин, що пов'язано з їх поверхневою активністю. Незначні концентрації сапонінів прискорюють, а концентровані – уповільнюють проростання насіння, ріст та розвиток рослин. Рослинна сировина, що містить тритерпенові сапоніни, використовується в медицині, харчовій та легкій промисловості. Сапоніни мають муколітичну властивість, тому їх використовують при сухому і тривалому кашлі (китятки, синюха, первоцвіт). Їх поверхнева активність полегшує відхаркування; слиз, який утворюється під впливом сапонінів, легко відділяється. Подразнювальний вплив сапонінів на слизову оболонку шлунка викликає рефлекторне посилення секреції усіх залоз, що є цілющим і для бронхів. Але слід



ЛІКАРСЬКІ РОСЛИНИ ПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

пам'ятати, що надлишок сапонінів подразнює слизові оболонки шлунка і кишечника.

Деякі сапоніни діють сечогінно (нирковий чай, хвощ польовий), інші тонізують центральну нервову систему або виявляють гіпотензивний, протизапальний та протимікробний ефекти. Встановлено також, що тритерпенові сапоніни з низьким гемолітичним індексом істотно не впливають на хід атеросклерозу, але збуджують центральну нервову систему (сапоніни аралієвих). В той же час, сапоніни з високим гемолітичним індексом мають виражений лікувальний ефект при атеросклерозі. Сапоніни сприяють розчинності, транспорту і усмоктуванню інших БАР, тому навіть мала концентрація діючих речовин у присутності сапонінів викликає терапевтичний ефект. Емульгуючі властивості сапонінів широко використовуються для стабілізації різних дисперсних систем (емульсії, суспензії). У біохімічних лабораторіях за допомогою сапонінів проводять кількісне визначення стеринів. Індивідуальні сапоніни використовуються для виготовлення вакцин.

У рослинництві сапоніни знайшли застосування як стимулятори проростання насіння і посилення росту клітин.