

## ТЕМА 5. Терпени, гормони, синтетичні аналоги гормонів

5.1. Загальна характеристика терпенів.

5.2. Загальна характеристика стероїдів

5.3

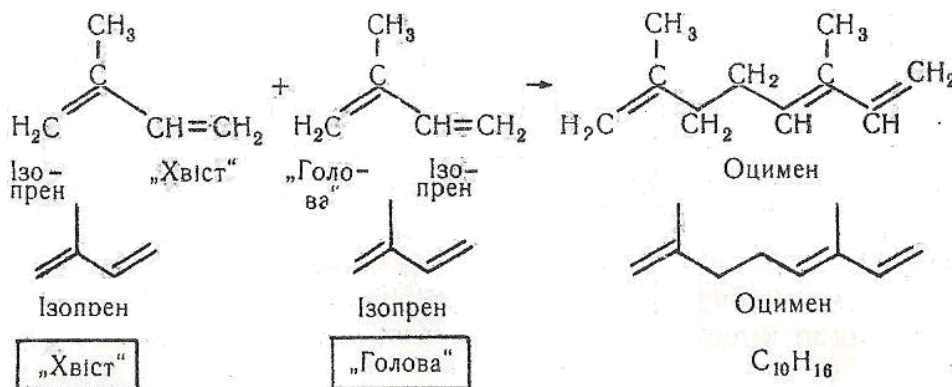
**Основні поняття:** ізопрен, таутомерія, методи синтезу терпенів, реакція окиснення.

Загальна характеристика терпенів

Терпени (від гр. *terebinthes* – терпенове дерево) – велика група вуглеводнів, побудованих з фрагментів ізопрену  $C_5H_8$  (2-метилбутадієну-1,3). Загальна формула терпенів –  $(C_5H_8)_n$ , де  $n$  може дорівнювати 2, 3, 4 і т. д. Терпени поділяються на ациклічні (аліфатичні – відкриті карбонові ланцюги з трьома подвійними зв'язками – мірцен і оцимен) і циклічні (наприклад, група ментану, пінену, карану, камфану). За кількістю мономерних ланок терпени поділяються на ряди: монотерпени  $C_{10}H_{16}$ , або  $(C_5H_8)_2$ , – власне терпени; полуторні терпени (сесквітерпени)  $C_{15}H_{24}$ , або  $(C_5H_8)_3$ , наприклад фарнезол; дитерпени  $C_{20}H_{32}$ , або  $(C_5H_8)_4$ , наприклад геранілгераніол; тритерпени  $C_{30}H_{42}$  і політерпени  $(C_5H_8)_4$ , наприклад сквален.

Близькими до терпенів за будовою молекул є терпеноїди. Це похідні терпенів, у молекулах яких атоми гідрогену заміщені на спиртову, карбонільну або карбоксильну групу, – терпенові спирти, альдегіди, кетони й карбонові кислоти. Прикладом спирту може бути гераніол, альдегіду – цитраль, кетону – камфора.

У молекулах терпенів ізопренові ланки сполучаються між собою за «ізопреновим правилом». Так, вуглеводневий скелет монотерпену складається з двох молекул ізопрену, сполучених між собою за принципом «голова до хвоста». За цим правилом при формуванні молекули терпену перший атом карбону («голова») однієї терпенової ланки сполучається з останнім атомом карбону («хвостом») другої ланки. Виникає з'єднання на зразок «голова – хвіст». Це можна проілюструвати на прикладі утворення молекули оцимену:



Терпени і терпеноїди містяться в соках, смолі хвойних дерев та ефірних оліях багатьох рослин. *Ефірні олії* – основне джерело для добування терпенів і

терпеноїдів. Вони виробляються спеціальними клітинами ефіроолійних рослин, мають сильний приємний запах. Здатність виробляти такі олії мають близько 3000 видів рослин. Промислове значення мають лише 150 – 200 видів. Ефірні олії містяться в корі, стовбурах і листках (наприклад, у герані), пелюстках квіток (тройнди, фіалки, конвалії), насінні (аніс, кмин, гірчиця). Ефірні олії використовують у парфумерії (наприклад, тройндова та жасминова), харчовій промисловості (коріандрова й анісова), медицині й ветеринарії (м'ятна й евкаліптова).

Цінним джерелом добування таких сполук є *живиця*, або *терпентин*, – смола, яку добувають з різних порід хвойних дерев методом надрізів на корі (підсочування), що зумовлює витікання рідкої смоли. В живиці міститься в середньому 64,5 % твердих і 35,5 % рідких компонентів. Вона складається з твердих смоляних кислот і рідкої суміші легких терпенових вуглеводнів, серед яких 5–20 % становлять сескві- і дитерпени. З живиці добувають скипидар і каніфоль.

*Скипидар* добувають перегонкою живиці або соснової деревини. Нерідко застосовують і метод екстракції, або сульфатне варіння деревини. Скипидар – безбарвна рідина, іноді трохи жовтувата, має смолистий запах, є сумішшю моно-, сескві- і дитерпенів, кипить при 150– 170 °С, густина – 0,852–0,864, не розчиняється у воді, розчиняється в органічних розчинниках. Використовується в медицині й ветеринарії як зовнішній місцевий подразнювальний лікарський засіб (основа мазей і лініментів, які використовують для лікування невралгії та простудних захворювань). Є сировиною, з якої добувають терпінеол, терпінгідрат, багато медикаментів, пестициди тощо.

Терпени – ненасичені вуглеводні. Вони здатні приєднувати гідроген, галогени, галогеноводні, легко вступають у реакції окиснення, можуть підвищувати активність кисню повітря з утворенням озону. Останнє пояснює лікувальний вплив хвойних лісів при захворюваннях легень та антимікробну дію ефірних олій.

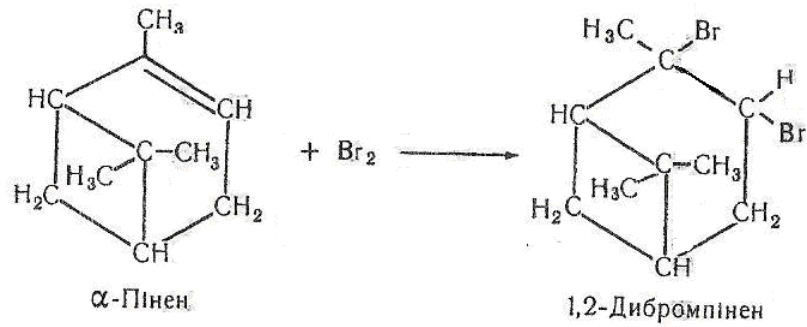
## *Лабораторна робота*

### *Дослід 1. Приєднання бромів до $\alpha$ -пінену*

*Пінен* – хімічна основа скипидару й багатьох ефірних олій. Широко використовується як розчинник лаків, фарб і восків, у виробництві виробів парфумерії й медикаментів, фотореагентів, інсектицидів та інших продуктів хімічного синтезу. Кипить при 155–156°С, густина - 0,858–0,860, оптично активний (правий і лівий оптичні ізомери обертають площину поляризації світла на +50,6° і -50,6°).

У пробірку наливають 2-3 мл бромної води і додають кілька крапель скипидару. Суміш збобтують і спостерігають за зміною забарвлення суміші (вона з часом стає безбарвною).

Пінен, як і всі терпени, вступає в реакцію приєднання бромів:

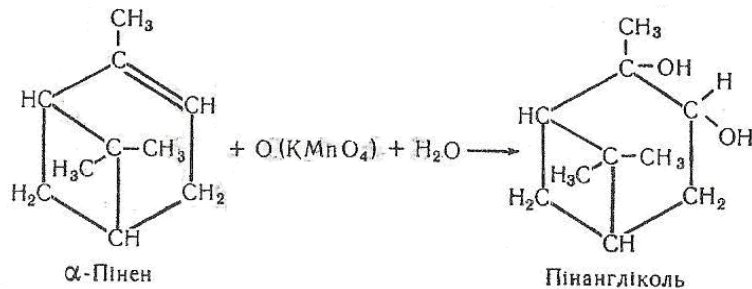


### Дослід 2. Окиснення терпенів розчином перманганату калію

Терпени легко вступають у реакції окиснення, оскільки їх молекули містять подвійні зв'язки.

У пробірку поміщають 3–4 мл 1 % розчину перманганату калію і кілька крапель скипидару. Суміш збовтують. Поступово зникає рожеве забарвлення і на дні пробірки випадає бурий осад оксиду мангану (IV). Для прискорення реакції можна додати 1 мл 1 % розчину карбонату натрію.

Як зазначалося вище, хімічною основою скипидару є  $\alpha$ -пінен. Під впливом атомарного кисню розривається подвійний зв'язок і утворюється двоатомний спирт:

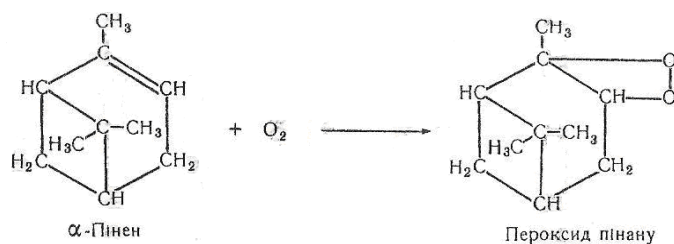


### Дослід 3. Окиснення $\alpha$ -пінену скипидару киснем повітря

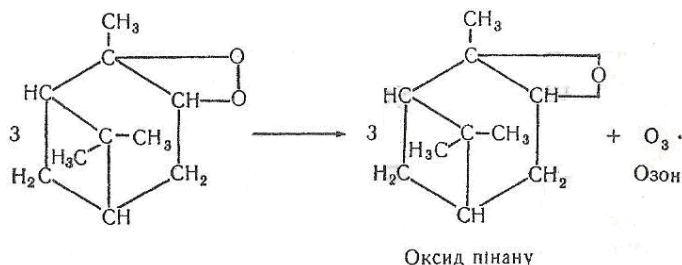
Характерною особливістю терпенів є їх властивість підвищувати активність кисню повітря з утворенням озону. Це пов'язано з наявністю в молекулах терпенів подвійного зв'язку.

У пробірку поміщають декілька крапель скипидару, додають 4–5 крапель крохмального клейстеру і кілька крапель 0,5 % розчину йодиду калію. Вміст пробірки сильно збовтують – спостерігається посиніння суміші. Виділяється чистий йод, який адсорбується молекулами крохмалю та спричиняє його посиніння.

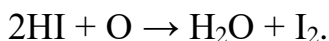
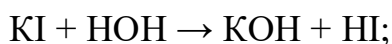
Реакції активізації кисню повітря терпенами скипидару відбуваються в кілька етапів. Спочатку кисень повітря сполучається з  $\alpha$ -піненом, що зумовлює утворення пероксиду останнього:



Пероксид - нестійка органічна сполука: він розщеплюється до оксиду пінану, а атоми кисню сполучаються між собою з утворенням озону:



Крім того, атомарний кисень може взаємодіяти з йодидом калію з утворенням вільного йоду. Останній адсорбується молекулами крохмалю, спричиняючи його посиніння:

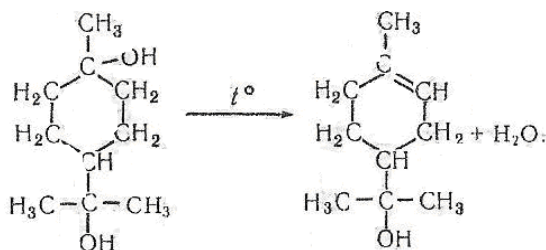


#### Дослід 4. Добування терпінеолу з терпінгідрату

Терпінеол і терпінгідрат – похідні монотерпену ментану. Вони є типовими терпеноїдами, що входять до складу деяких ефірних олій, бальзамів та смол. Терпінгідрат – відхаркувальний засіб, що широко використовується в медицині й ветеринарії для лікування захворювань легенів і бронхів. Терпінеол міститься в невеликих кількостях у скипидарі, камфорній та геранієвій оліях. Це запашна речовина (запах бузку), використовується в парфумерії, як органічний розчинник, пластифікатор, флотоагент, сировина для добування терпінілацетату та інших запашних речовин.

У пробірку насипають 0,1 г терпінгідрату і 0,2 г сульфату калію, нагрівають на слабкому вогні. Утворюється терпінеол, що має запах бузку.

Під дією сульфату калію від молекули терпінгідрату відщеплюється молекула води, що зумовлює утворення терпінеолу:



**Контрольні запитання і завдання**

1. Що таке терпени і терпеноїди? Назвіть основні з них і напишіть структурні формули.
2. Дайте характеристику природних джерел, з яких добувають основні терпени.
3. Які способи добування терпенів вам відомі? Короткоохарактеризуйте їх.
4. Наведіть приклади ациклічних терпенів. Напишіть їх структурні формули.
5. Напишіть структурні формули терпенів, які відповідають молекулярним формулам  $C_{10}H_{16}$  і  $C_{20}H_{32}$ .
6. Напишіть структурні формули відомих вам моно- і біциклічних терпенів.
7. Напишіть схему добування камфори синтетично.