|  |
| --- |
| МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ |
| **Биомолекулы: полисахариды и терпены** |
| Методические указания для студентов 1 курса ФЛХиЭ по направлению 250100 |
|  |
|  |
|  |

|  |
| --- |
| Казань 2012 |

**УДК 547**

**ББК 24**

 **Г 77**

Методические разработки предназначены для студентов 1 курса ФЛХиЭ

Составители: доц. Сагитова Р.Н.

 доц. Давлетшина Л.Н.

 проф. Фаизов Т.Х.

Методические разработки утверждены и рекомендованы к печати на заседании кафедры общей химии от 18.11.1, протокол № 4 и учебно-методической комиссии агрофака от 21.11.11., протокол № 11.

Рецензенты:

Проф. Пахомова В.М., КазГАУ

Проф. Гильманшина С.И., К(П)ФУ

©Казанский государственный аграрный университет, 2010

**Полисахариды**

Полисахариды – высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из остатков моносахаридов, соединенных между собой кислородными мостиками в длинные разветвленные или неразветвленные цепи.

В образовании полисахаридов могут принимать участие, как пентозы, так и гексозы. В первом случае образуются пентозаны (С5Н8О5)n: арабаны – из арабинозы, ксиланы – из ксилозы и т.д. Во втором случае – гексозаны (С6Н10О6)n: амилоза, амилопектин, целлюлоза – из глюкозы, инулин – из фруктозы.

Амилоза



Ксилан



Структурными единицами в составе полисахаридов могут быть и остатки уроновых кислот. Например, в составе пектиновых веществ может встречаться фрагмент пектовой кислоты:



Природные полисахариды можно разделить на два класса:

1. гомополисахариды
2. гетерополисахариды.

Гомополисахариды состоят из звеньев одного и того же моносахарида, гетерополисахариды – из звеньев различных моносахаридов. К гомополисахаридами можно отнести целлюлозу, амилозу, амилопектин, гетерополисахаридами часто являются соединения, принадлежащие к гемицеллюлозам – галактоманнаны, глюкогалактоманнаны.

**Гомополисахариды**

**Целлюлоза**

Целлюлоза представляет собой неразветвленный полисахарид, состоящий из остатков β-D-глюкопиранозы, соединенных между собой β(1→4)-связями (β-связи). Полное химическое название биополимера – поли-1,4-β-D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза. Число моносахаридных звеньев у макромолекул целлюлозы (степень полимеризации) достигает 10-14 тыс., что соответствует молекулярным массам 1.5 – 2 млн.



Шестичленное кольцо в макромолекулах целлюлозы имеет конформацию «кресла».



Для макромолекул целлюлозы в целом характерно линейное расположение цепи в пространстве, которое закрепляется внутримолекулярными водородными связями. Линейные макромолекулы целлюлозы при параллельном расположении образуют межмолекулярные водородные связи, что приводит к жесткой структуре, типичной для кристаллов.



Целлюлоза (клетчатка) $[C\_{6}H\_{7}O\_{2}(OH)\_{3}]\_{n}$ – белое волокнистое вещество, нерастворимое в воде, но растворяющееся в концентрированном растворе серной кислоты и в растворе тетраамминмеди (II) (реактив Швейцера). В структуре целлюлозы одновременно имеются и кристаллические, и аморфные участки (15-30% аморфных областей в хлопковом волокне и 25-35% – в древесной целлюлозе). Кристаллические участки придают целлюлозе механическую прочность и низкую растворимость. Аморфные участки обеспечивают набухание и реакционную способность целлюлозы благодаря более высокой проницаемости данных участков для воды и реагентов.

Целлюлоза – самый распространенный полисахарид и одновременно самое распространенное органическое вещество на Земле. Примерами практически чистой целлюлозы можно считать тополиный пух, хлопковую вату, фильтровальную бумагу.

**Крахмал**

Крахмал – белый рассыпчатый порошок, нерастворимый в воде. В горячей воде набухает, образует гель (клейстер) и частично растворяется, является крахмал резервным полисахаридом растительных организмов.

Крахмал относится к важнейшим полисахаридам, является смесью двух полисахаридов, построенных из остатков α-D-глюкопиранозы – амилозы (∼20%) и амилопектина (∼80%).

Амилоза (поли-1,4-α-D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза) – неразветвлённый полисахарид, состоит из остатков α-D-глюкопиранозы, соединённых 1,4-гликозидными связями (α(1→4) или α-связи). Степень полимеризации в зависимости от источника получения составляет 1-3 тыс. звеньев.



Элементарное звено амилозы имеет конформацию «кресла», вследствие α-конфигурации гликозидной связи макромолекула амилозы закручивается в спираль. Каждый виток спирали содержит 5-6 моносахаридных звеньев.



Амилопектин – разветвлённый полисахарид, цепи которого образуются за счёт α-связей и состоят из 25-45 остатков α-D-глюкопиранозы.



Самая длинная центральная цепь может включать до 60 звеньев моносахарида. Между собой цепи соединяются α(1→6)-гликозидными связями. Цепи амилопектина также закручиваются в спираль, и макромолекула принимает шаровидную форму.

**Гетерополисахариды**

**Гемицеллюлозы**

Гемицеллюлозы – группа нецеллюлозных полисахаридов, выделяемых из растительного сырья путем экстракции щелочными растворами. Гемицеллюлозы являются смешанными полисахаридами, которые состоят из остатков различных моносахаридов (манноза, ксилоза, галактоза, глюкоза, 4-О-метилглюкуроновая кислота), соединенных гликозидными связями в различных положениях. Обычно в смешанном полисахариде можно выделить главный моносахарид, а также звенья других моносахаридов и уроновых кислот, как в главной цепи, так и в боковых ответвлениях. В названия главный моносахарид называют последним – арабиноглюкурономаннан, глюкуроноксилан, глюкоманнан. В литературе для обозначения гемицеллюлоз смешанного могут использовать термины «ксилан», «маннан», указывая в названии только главный моносахарид.



*Фрагмент главной цепи макромолекулы из ряда гемицеллюлоз, остатки молекул D-ксилана соединяются β(1→4)-связью*

Степень полимеризации гемицеллюлоз ниже, чем у целлюлозы, и составляет 50 – 300 структурных единиц, что говорит о меньшей прочности цепи макромолекул гемицеллюлоз.

**Химические свойства полисахаридов**

1. Гидролиз полисахаридов

В воде полисахариды нерастворимы, но при нагревании в кислой среде подвергается гидролизу.

1. Гидролиз целлюлозы.

Процессы гидролиза происходят постепенно с образованием промежуточных продуктов с понижающей степенью полимеризации (целлодекстрины, D-целлобиоза), конечным продуктом гидролиза является D-глюкоза.

$$\begin{matrix}\left[C\_{6}H\_{7}O\_{2}\left(OH\right)\_{3}\right]\_{n}+nH\_{2}O→x\left[C\_{6}H\_{7}O\_{2}\left(OH\right)\_{3}\right]\_{m} \rightarrow \frac{n}{2}C\_{12}H\_{22}O\_{11 }\rightarrow nC\_{6}H\_{12}O\_{6}\\ целлодекстрины D-целлобиоза D-глюкоза \end{matrix}$$



β-связи между остатками молекул D-глюкопиранозы являются прочными, поэтому целлюлоза гидролизуется в значительно более жёстких условиях, чем многие другие полисахариды. В щелочной среде целлюлоза устойчива к гидролизу.

1. Гидролиз крахмала.

Амилоза и амилопектин гидролизуются при нагревании в кислой среде с разрывом связей между звеньями α-D-глюкопиранозы.

$$\begin{matrix}\left[C\_{6}H\_{7}O\_{2}\left(OH\right)\_{3}\right]\_{n}+nH\_{2}O→x\left[C\_{6}H\_{7}O\_{2}\left(OH\right)\_{3}\right]\_{m} \rightarrow \frac{n}{2}C\_{12}H\_{22}O\_{11 }\rightarrow nC\_{6}H\_{12}O\_{6}\\ Декстрины D-мальтоза D-глюкоза \end{matrix}$$

Гидролиз проходит постепенно. Первыми образуются декстрины (осколки макромолекул крахмала), затем D-мальтоза и небольшое количество D-изомальтозы. Конечным продуктом является D-глюкоза.



α-Связь менее устойчива, чем β-связь, поэтому крахмал гидролизуется в более мягких условиях, чем целлюлоза.

Крахмал также подвергается гидролизу под действием группы ферментов, называемых амилаза.

1. Гидролиз гемицеллюлоз

Гемицеллюлозы растворяются в растворах щелочей, но не растворяются в воде и органических растворителях. Цепочки макромолекул гемицеллюлоз короче и менее устойчивы к гидролизу, чем макромолекулы целлюлозы.В кислой среде гемицеллюлозы подвергаются гидролизу, конечным продуктом являются моносахариды.



1. Образование простых эфиров
2. Получение простых эфиров на основе целлюлозы и крахмала.

Химическая модификация макромолекулы целлюлозы или макромолекул амилопектина и амилозы сводится в основном к их превращению в простые или сложные эфиры.

Рассмотрим получение простых эфиров полисахаридов на примере целлюлозы.

Первым этапом в синтезе простых эфиров является получение «щелочной целлюлозы» – кристаллического комплекса целлюлозы, щелочи и воды.



Элементарное звено целлюлозы содержит три гидроксильных группы. В реакциях алкилирования в щелочной среде наиболее активен гидроксил при С-2, наименее – при С-3. При метилировании «щелочной целлюлозы» хлористым метилом образуется метилцеллюлоза, формула которой в общем виде может быть записана как $[C\_{6}H\_{7}O\_{2}(OH)\_{3-x}(OCH\_{3})\_{x}]\_{n}$, где *х* = 1$÷$3 – степень замещения метильных групп, приходящихся на одно звено. Чаще всего используют метилцеллюлозу со степенью замещения 1.5$÷$2.



или



Метилцеллюлоза – белое вещество, имеет гранулированное или волокнистое строение. Макромолекулы метилцеллюлозы с частично замещенными гидроксильными группами растворяются в холодной воде (метильные группы разрушают часть водородных связей и уменьшают силы сцепления макромолекул между собой), при температуре выше 550С раствор превращаются в гель, который разрушается при охлаждении. Растворы метилцеллюлозы обладают поверхностно-активными свойствами.

При взаимодействии «щелочной целлюлозы» с хлоруксусной кислотой или её солью можно получить карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ)



или



Общая формула: $[C\_{6}H\_{7}O\_{2}(OH)\_{3-x}(OCH\_{2}COOH)\_{x}]\_{n} (x=0.1-1.5)$

Карбоксиметилцеллюлоза не растворяется в воде, натриевая соль КМЦ образует прозрачные вязкие растворы.

Аналогичные превращения возможны и для макромолекул, входящих в состав крахмала.   Карбоксиметилирование придает крахмалу особые свойства. При степени замещения 0,1 и выше карбоксиметилкрахмал в холодной воде образует устойчивые вязкие клейстеры. Такие крахмалы являются загустителями, стабилизаторами, структурообразователями пищевых и непищевых систем.

1. Образование сложных эфиров

Взаимодействием целлюлозы и уксусного ангидрида получают сложный эфир – триацетат целлюлозы $[C\_{6}H\_{7}O\_{2}(OCOCH\_{3})\_{3}]\_{n}$ (реальная степень замещения 2.8÷2.9):



или



Реакция с уксусным ангидридом необратима, поэтому продуктом является полностью замещенный эфир – триацетат целлюлозы. Частичный гидролиз триацетата целлюлозы позволяет получить продукт с неполным замещением гидроксильных групп в макромолекуле.

Нитрование целлюлозы тройной смесью $HNO\_{3}-H\_{2}SO\_{4}-H\_{2}O$ приводит к получению нитроцеллюлозы с различной степенью замещенности гидроксильных групп 1÷3 (реальная максимальная степень замещения ∼2.8). Легче всего в кислой среде этерифицируется гидроксил при С-6 как стерически наиболее доступная группа.

Степень замещения *х* в общей формуле $[C\_{6}H\_{7}O\_{2}(OH)\_{3-x}(ONO\_{2})\_{x}]\_{n} (x=1÷3)$ зависит от соотношения кислот и остаточного количества воды в нитрующей смеси.

Лабораторная работа №1

**Физико-химические свойства растительных биополимеров**

**Реактивы и оборудование:**

* стаканы вместимостью 50 мл и 100 мл
* пипетки, вместимостью 5 мл
* стеклянные палочки
* дистиллированная вода
* образцы исследуемых объектов: целлюлоза, крахмал, лигнин, фильтровальная бумага

**Цель работы:**

Исследование и сравнение физических свойств крахмала, целлюлозы,

лигнина

**Выполнение работы:**

1. Описать внешний вид целлюлозы, крахмала, лигнина
2. Проверить растворимость выданных образцов в воде

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Исследуемое вещество | Внешний вид | Растворимость в воде |
| 1 | Целлюлоза |  |  |
| 2 | Крахмал |  |  |
| 3 | Лигнин |  |  |

Лабораторная работа №2

**Исследование химических свойств полисахаридов**

**Цель работы:** исследование кислотного гидролиза крахмала и целлюлозы.

**Реактивы и оборудование:**

* мерные цилиндры на 10 и 50 мл
* конические колбы емкостью 100 мл
* пипетки, вместимостью 1 мл, 5 мл
* стеклянные палочки
* водяная баня
* серная кислота, 10%-ный и 80%-ный растворы
* гидроксид натрия, 10%-ный раствор
* азотная кислота, концентрированная
* образцы исследуемых объектов: целлюлоза (фильтровальная бумага, вата), крахмал
* реактив Фелинга
* универсальная бумага

**Сущность работы:**

При гидролизе полисахаридов происходит разрушение гликозидных связей, макромолекулы компонентов крахмала или целлюлозы постепенно превращаются в олигосахариды, а затем в глюкозу. Открыть глюкозу в продуктах гидролиза можно при помощи реактива Фелинга. При нагревании раствора глюкозы совместно с реактивом Фелинга образуется красный осадок.

***Опыт №1.******Кислотный*** *г****идролиз крахмала***

**Выполнение работы:**

1. Мерным цилиндром отмерить 50 мл дистиллированной воды, поместить в коническую колбу.
2. Добавить в колбу с водой 0,5 г крахмала и перемешать.
3. Добавить при помощи мерного цилиндра 20 см3 10%-ного раствора серной кислоты. Нагреть колбу на водяной бане при температуре 80-90ºС в течение 5-10 минут
4. Раствор охладить. Для нейтрализации серной кислоты осторожно, небольшими порциями добавить 20 см3 10%-ного раствора гидроксида натрия.
5. Прибавить реактив Фелинга и нагреть. Отмечают изменения в пробирке и делают вывод о наличии глюкозы в растворе.

***Опыт №2. Кислотный гидролиз целлюлозы***

**Выполнение работы:**

1. В пробирку при помощи пипетки поместить 4-5 см3 раствора серной кислоты (ω=70-80%).
2. Опускают в пробирку небольшие полоски фильтровальной бумаги.
3. При помощи стеклянной палочки перемешивают содержимое пробирки до полного растворения бумаги. Полученный раствор разделяют на две части и помещают в колбу.
4. В одну из колб добавить 10-12 мл воды, наблюдается появление хлопьевидного осадка клетчатки (целлюлозы).
5. Раствор целлюлозы в серной кислоте из второй колбы нагреть на водяной бане при t0∼90÷1000C до появления бурой окраски, и вылить жидкость в подготовленный стакан с 40 мл дистиллированной воды.
6. Для нейтрализации серной кислоты в колбу добавить раствор гидроксида натрия
7. Добавляют реактив Фелинга и нагревают. Отмечают изменения в растворе и делают вывод о наличии глюкозы в растворе.

***Опыт №3. Нитрование целлюлозы.***

1. В небольшой стакан налить 5 см3 концентрированной азотной кислоты и 10 см3 концентрированной серной кислоты
2. В полученную смесь кислот опустить кусочек ваты
3. Через 15-20 минут вату вынуть и хорошо промыть под водой (до исчезновения кислой реакции рН∼7)
4. Высушить вату в на воздухе
5. С нитрованной ватой проделать следующие опыты:
	1. взять один комочек нитрованной ваты и обыкновенную вату. Преподнести горящую лучинку
	2. часть нитрованной ваты поместить в смесь спирта и эфира (1 часть спирта и 3 части эфира).
	3. один кусочек нитрованной ваты поместить в ацетон. А другой – в этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат). Получается студенистая масса.
6. Написать уравнение протекающих реакций. Сделать вывод о свойствах клетчатки.

Лабораторная работа №3

**Качественные реакции на некоторые растительные биополимеры**

**Цель работы**:

**Реактивы и оборудование:**

* мерные цилиндры на 10 и 50 мл
* пробирки емкостью 10 мл
* конические колбы емкостью 100 мл
* пипетки, вместимостью 1 мл
* стекляные палочки
* сернокислый анилин (сульфата фениламмония), 1%-ный растворы
* серная кислота разбавленная
* дистиллированная вода
* образцы исследуемых объектов: целлюлоза (фильтровальная бумага, вата, газетная бумага, сосновая лучинка), крахмал
* раствор йода
* реактив Швейцера: аммиачный раствор гидроксида тетрааммиаката меди(II)

***Опыт №1. Открытие лигнина***

1. В 3 пробирки налить 1% раствор сернокислого анилина (сульфата фениламмония)
2. В первую пробирку поместить сосновую лучинку, во-вторую – полоску газетной бумаги, в третью – полоску фильтровальной бумаги
3. Лучинка и полоска желтеют от сернокислого анилина. Это указывает на присутствие в них лигнина. Фильтровальная бумажка не окрашивается, что указывает на отсутствие в ней лигнина.

***Опыт №2. Открытие крахмала***

1. В пробирку берут 0,5 г крахмала и приливают 4-5 мл воды.
2. Смесь встряхивают, и полученное крахмальное молоко выливают в кипящую воду (30-50 мл), при этом образуется крахмальный клейстер.
3. После охлаждения добавляют несколько капель раствора иода, появляется синее окрашивание.

***Опыт №3. Растворение целлюлозы в реактиве Швейцера***

1. В пробирку налить 4-5 см3 реактива Швейцера
2. Поместить кусочек ваты в пробирку
3. Содержимое пробирки перемешать при помощи стеклянной

 палочки до полного растворения ваты

1. В небольшой стакан налить разбавленную серную кислоту и

полученный раствор вылить в кислоту.

***Вопросы к защите работы:***

1. Какие функциональные группы входят в состав углеводов?
2. Какие продукты обнаруживаются при гидролизе крахмала? целлюлозы?
3. Что называется углеводами? Что называется полисахаридами?
4. В чем отличие амилозы от амилопектина по структуре их цепи?
5. Опишите химические свойства крахмала.
6. Приведите состав крахмала.
7. Какая реакция является качественной на крахмал?
8. Напишите уравнение гидролиза крахмала. Назовите продукты гидролиза.
9. В чем отличия целлюлозы от крахмала?
10. Приведите строение целлюлозы и составьте схему гидролиза целлюлозы.
11. Обладает ли целлюлоза восстанавливающими свойствами?

**Монотерпеноиды.**

**Терпеноиды** – соединения природного происхождения, углеродный скелет которых построен из остатков изопрена. Терпеноиды включают соединения различных классов. Наиболее распространены среди терпеноидов углеводороды и кислородсодержащие соединения.

Углеводороды, построенные из изопреновых звеньев, называют терпенами. **Терпены** – углеводороды природного происхождения состава $(C\_{5}H\_{8})\_{n}, n\geq 2$, в строении которых можно выделить повторяющиеся звенья углеродной цепи изопрена. Число звеньев изопрена в молекуле определяет тип изопрена.

**Классификация терпенов**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Число звеньев изопрена в молекуле, *n* | Терпен  | Некоторые производные |
| Состав  | Название  | Состав  | Название  |
| 23468 | $$C\_{10}H\_{16}$$$$C\_{15}H\_{24}$$$$C\_{20}H\_{32}$$$$C\_{30}H\_{48}$$$$C\_{40}H\_{64}$$ | Монотерпены Сесквитерпены Дитерпены Тритерпены Тетратерпены | $$C\_{19}H\_{29}COOH$$$$C\_{40}H\_{56}$$ | Смоляные кислотыКаратиноиды |

Источником терпенов и терпеноидов является растительное сырьё, для их получения используют метод экстракции, но возможны синтетические варианты их получения.

В растительном мире терпеноиды выполняют различные функции, помогают выжить в борьбе с вредителями, или, наоборот, запахом привлекают к себе насекомых для опыления, придают растениям горький вкус или даже ядовитые свойства, что не позволяет животным использовать их в качестве пищи.

Многие терпены и терпеноиды имеют приятный запах и используются в парфюмерии, кроме того, на их основе получают различные лекарственные препараты.

В данной работе рассматривается классификация и некоторые свойства монотерпеноидов и смоляных кислот.

**Монотерпены и монотерпеноиды**

**Классификация**

Монотерпены (обычно их также называют просто «терпены», опуская приставку «моно») имеют состав $C\_{10}H\_{16}$. Для терпенов такого состава можно предложить следующие варианты их структурного строения:

1. Ациклический углеводород с тремя двойными связями (ациклический терпен)
2. Моноциклический углеводород с двумя двойными связями (моноциклические терпены)
3. Бициклический углеводород с двойной связью (бициклические терпены)
4. Трициклический углеводород без кратных связей (трициклические терпены)

**Ациклические монотерпены и ациклические монотерпеноиды**

Ациклические монотерпеноиды большей частью имеют углеродный скелет 2,6-диметилоктана, построенный в соответствии с изопреновым правилом.



*Построение углеродного скелета ациклического монотерпеноида из звеньев изопрена.*

При наличии в соединениях с данным углеродным скелетом трёх двойных связей можно говорить об их принадлежности к классу ациклических монотерпенов.



 β-мирцен α-оцимен β-оцимен

Соединения, имеющие углеродный скелет 2,6-диметилоктана и гетероатомы (чаще всего атомы кислорода) относят к ациклическим монотерпеноидам (гераниол, нерол, гераниаль и т.д.).



 α-гераниол β-гераниол гераниаль



 α-нерол β-нерол нераль

Для ациклических терпенов и терпеноидов характерно наличие геометрических изомеров (стереоизомеры), возникающих из-за различной конфигурации двойной связи. Так, геометрическими изомерами являются гераниол и гераниаль, нерол и нераль.



 Гераниаль (*Е*-изомер) Нераль (*Z*-изомер)

Так, например, ациклический монотерпеноид гераниаль является *Е*-изомером, а нераль – *Z*-изомером, их смесь называется цитраль.

В наименованиях терпенов и терпеноидов преобладают тривиальные названия, но, конечно, возможно и использование и систематической номенклатуры.



 α-гераниол

(3,7-диметилоктадиен-2,7-ол-1)

**Моноциклические терпены и терпеноиды**

Структурной основой для большого числа природных моноциклических терпенов и терпеноидов является углеродный скелет *п*-ментана (1-изопропил-4-метилциклогексан) или просто ментана.



*п*-ментан

(1-изопропил-4-метилциклогексан)

Углеродный скелет п-ментана также строится в соответствии с изопреновым правилом.



*Схема образования углеродного скелета п-ментана из двух звеньев изопрена.*

К моноциклическим терпенам относится целый ряд непредельных углеводородов: терпинолен, α-фелландрен,

 β-фелландрен, α-терпинен, β-терпинен, γ-терпинен.



 Терпинолен α-фелландрен β-фелландрен



 α-терпинен β-терпинен γ-терпинен

*Углеводороды ряда п-ментана*

Из моноциклических терпенов наибольшее практическое применение находит лимонен .



Лимонен

Он содержится в лимонном и апельсиновом масле, в скипидарах, эфирных маслах хвойных растений.

Среди терпеноидов ментанового ряда следует отметить ментол и терпин.



Ментол



*Цис-*1,8-терпин

С химической точки зрения и ментол, и терпин (ментан-1,8) являются спиртами ряда циклогексана. Ментол – важнейший компонент эфирного масла мяты перечной. Терпин в природных объектах практически не встречается, его получают синтетически и достаточно широко используют как полупродукт для получения ряда душистых веществ; в медицине терпин в виде моногидрата (терпингидрат) применяется как отхаркивающее средство.

Моноциклические терпеноиды часто имеют асимметрические атомы углерода, что приводит к увеличению общего числа изомеров и усилению зависимости свойств вещества от его пространственного строения. Так, например, ментол имеет четыре диастереомера (изоментол, неоментол, неоизоментол), которые отличаются друг от друга расположением заместителей в пространстве.



Ментол Неоментол

*Неоментол – один из диастереомеров ментола*

Кроме того каждый из перечисленных диастереомеров имеет свой «зеркальный» изомер – энантиомер.



Энантиомеры ментола.

В природе встречается (-)-ментол.

**Бициклические терпены и терпеноиды**

Бициклические терпены и терпеноиды встречаются в природных растительных объектах чаще всего. Наиболее распространёнными и важными для практического использования являются терпены и терпеноиды, имеющие углеродный скелет карана (III), борнана (I) и пинана (II).



Типичные представители бициклических терпенов имеют углеродный скелет пинана (II) и карана (III), бициклические терпеноиды – углеродный скелет борнана.



 Карен-3 α-пинен β-пинен



 Борнеол Камфора (борнанон-2)

α-Пинен один из самых распространённых в природе терпенов, основной компонент скипидаров хвойных растений. Борнеол и камфора – бициклические терпеноиды группы борнана являются распространёнными компонентами эфирных масел в растительном мире.

**Трициклические монотерпены**

Природные трициклические терпены – очень редкое явление.



В составе некоторых видов скипидаров обнаружен в незначительных количествах трициклический терпен – трициклен.

**Физические свойства монотерпенов и монотерпеноидов**

Монотерпены при нормальных условиях являются жидкими вещества, в воде не растворяются, хорошо растворимы во многих органических растворителях.

Монотерпеноиды – жидкие или твёрдые вещества обычно с приятным запахом (но не всегда), растворимость в воде у большинства соединений данного типа низкая, хорошо растворяются в этиловом спирте, диэтиловом эфире.

**Химические свойства монотерпенов и монотерпеноидов**

Монотерпены с химической точки зрения относятся к непредельным углеводородам и, соответственно, для них характерны все химические свойства данного класса органических веществ: реакции присоединения галогенов, галогеноводородов, гидратации, гидрирования, окисления и т.д.



Реакция гидратации лимонена приводит к получению двухатомного спирта – терпина, который выделяют из воды в виде моногидрата – терпингидрата.



Моноциклические терпены, как и все терпены легко окисляются.



Химические свойства бициклических терпенов разнообразны и сложны. Реакции присоединения протекают не только по двойным связям, но и приводят к расщеплению циклов. Особенно легко разрушаются непрочные циклические фрагменты из трёх или четырёх атомов, например, в каренах и пиненах.

На схеме приводятся некоторые химические превращения α-пинена (наиболее доступный в промышленных масштабах бицициклический терпен).



Следует помнить, реакции присоединения к бициклическим терпенам часто сопровождаются перегруппировками.



Перегруппировка Вагнера-Мейервейна.

Такие превращения приводят к необычным, на первый взгляд, превращениям и требуют глубокого понимания механизма органических реакций, поэтому эти вопросы в настоящей работе не рассмариваются.

Лабораторная работа

**Физико-химические свойства терпенов**

**Реактивы и оборудование:**

* стеклянные пробирки
* образцы исследуемых объектов: скипидар, лимонная или апельсиновая корка, морковь
* дистиллированная вода

**Выполнение работы:**

1. Описать внешний вид скипидара, и канифоли (абиетиновая кислота)
2. Проверить растворимость в воде выданных образцов

**Химические свойства терпенов**

**Реактивы и оборудование:**

* стеклянные пробирки
* стаканы вместимостью 50 мл
* пипетки, вместимостью 1 мл, 5 мл
* газоотводная трубка
* стеклянные палочки
* бромная вода
* перманганат калия, 2% раствор
* тетрахлорметан
* бром в тетрахлорметане, 5% раствор
* терпингидрат
* гидросульфат калия
* образцы исследуемых объектов: скипидар,

***Опыт №1. Взаимодействие брома с компонентами скипидара***

1. В пробирку наливают 2-3 мл бромной воды и 2-3 капли скипидара.
2. Смесь встряхнуть. Наблюдается обесцвечивание бромной воды.

***Опыт №2. Окисление*** **компонентов** ***скипидара раствором перманганата калия в нейтральной среде.***

1. В пробирку наливают 3-4 мл 2% раствора перманганата калия
2. Прибавляют несколько капель скипидара и встряхивают. При этом фиолетовая окраска перманганата калия исчезает, и раствор окрашивается в бурый цвет от выделяющегося оксида марганца(IV).

***Опыт №3 Получение терпинеола из терпингидрата***

* + 1. В пробирке смешать из 0,1 г терпингидрата и 0,2 г гидросульфата калия
		2. Смесь нагреть, в результате чего отщепляется вода и образуется терпинеол с запахом цветов сирени.

Лабораторная работа №4

**Извлечение терпенов из растительного сырья**

**Реактивы и оборудование:**

* стеклянные пробирки
* стаканы вместимостью 50 мл
* пипетки, вместимостью 1 мл, 5 мл
* газоотводная трубка
* стеклянные палочки
* бромная вода
* перманганат калия, 2% раствор
* тетрахлорметан
* бром в тетрахлорметане, 5% раствор
* образцы исследуемых объектов: скипидар, лимонная или апельсиновая корка, морковь

***Опыт №1. Извлечение терпенов из кожуры плодов цитрусовых***

1. Измельчите кусочек лимонной или апельсиновой корки и поместите в пробирку с 3 мл воды.
2. Пробирку снабдите газоотводной трубкой, конец которой опустите во вторую пробирку, помещенную в стакан с холодной водой.
3. Жидкость в первой пробирке осторожно кипятите, пока во второй пробирке соберется 1-2 мл бесцветной жидкости (конденсата); отметьте его характерный запах.
4. Конденсат разделите на две части и проделайте опыты №1 и №2.

***Опыт №2. Экстракция каратиноидов из моркови***

1. Кусочек моркови измельчите и поместите в пробирку с 10 каплями тетрахлорметана. Для ускорения экстракции пробирку энергично встряхните в течение 20-30 секунд. Отметьте изменение окраски экстрагента.
2. Полученный экстракт слейте в другую пробирку. И добавьте в нее 1 каплю 5%-ного раствора брома в тетрахлорэтане. Через несколько секунд окраска брома исчезнет.

**Вопросы для защиты работы**

1. Что такое терпены? Терпеноиды? Их состав и классификация.
2. Приведите примеры ациклические, моноциклических и и бициклических терпенов и терпеноидов.
3. Приведите основной состав живицы, скипидара, канифоли.
4. Физические свойства монотерпенов (на примере скипидара).
5. Опишите состав и свойства смоляных кислот.
6. Почему для терпенов характерны реакции присоединения?
7. Как относятся терпены к окислению?
8. Абиетиновая кислота является одним из основных компонентов канифоли. Выделите в структуре абиетиновой кислоты изопреновые звенья.
9. α- и β- пинены при взаимодействии с 2 моль хлороводорода могут образовать один и тот же продукт – 1,8-дихлоро-п-ментан. Напишите возможные схемы реакций и объясните их результат.
10. Напишите возможную схему реакции лимонена (одного из компонентов эфирного масла лимона) с бромом.

Приложение.

**Некоторые сведения о составе древесины, свойствах и применении её органических компонентов**

Биологическое происхождение древесины обуславливает сложный состав её химических компонентов.

Основную массу древесины (около 99%) составляют органические вещества, которые можно разделить на структурные компоненты и экстрактивные вещества. К структурным компонентам можно отнести углеводную (70-80%) и ароматическую (20-30%) часть древесины.

Углеводная часть представляет комплекс полисахаридов, называемый холоцеллюлозой. В состав холоцеллюлозы входят целлюлоза и гемицеллюлозы.

Целлюлоза – основной (40-50%) компонент древесины – полисахарид, построенный из остатков β-D-глюкопиранозы, с высокой степенью полимеризации (10-14 тыс.). Целлюлоза нерастворима в воде, растворах щелочей и органических растворителях.

Гемицеллюлозы – нецеллюлозные полисахариды (чаще всего гетерополисахариды), растворимы в растворах щелочей, но нерастворимы в органических растворителях. Степень полимеризации (50-300) меньше, у целлюлозы, что свидетельствует о более коротких цепочках молекул и меньшей стойкости этих веществ по сравнению с целлюлозой.

В составе древесины лиственных пород чаще встречаются ксиланы (пентозаны), и, в значительно меньшем количестве, маннаны. Древесина хвойных пород содержит пентозаны (ксиланы) и гексозаны (маннаны, глюкоманнаны, галактоманнаны, галактоглюкоманнаны) примерно в равных количествах.

Ароматическая часть древесины (лигнин) является смесью ароматических полимеров (полифенолов) родственного строения. Древесина чаще всего содержит 20-30% лигнина. Лигнин относится к негидролизуемой части древесины, химически нестоек, легко окисляется, взаимодействует с хлором, растворяется при нагревании в щелочах, водных растворах сернистой кислоты и её солей. Мономерными звеньями лигнина принято считать фенилпропановые структурные единицы. В процессе биосинтеза образуются структурные единицы трех типов. Между мономерными звеньями у лигнина отсутствует единый тип связи: наряду со связями $ C-O-C$, характерными для простых эфиров, образуются и углерод-углеродные связи $C-C$.



Различают природный лигнин (протолигнин), находящийся в древесине, и препараты лигнинов, т.е., выделенные из древесины лигнины. Основная масса природного лигнина имеет трёхмерную сетчатую структуру и химически связана с гемицеллюзами, поэтому природный лигнин не растворяется в воде. Получение растворимых препаратов лигнина требует химического воздействия на трёхмерную сетку полимера. Частичное разрушение трёхмерной структуры лигнина приводит к получению растворимых препаратов лигнина.



*Один из вариантов строения участка лигнина*

Экстрактивные вещества не входят в состав клеточных стенок, они находятся в полостях клеток или межклеточных пространствах. К экстрактивным веществам относятся вещества, извлекаемые из древесины нейтральными растворителями. Содержание экстрактивных веществ в древесине значительно колеблется: в среднем – 3-4%, но может достигать и 40% (квебрахо). Роль экстрактивных веществ очень велика, они придают ей цвет, вкус, запах, иногда токсичность древесине, защищают её от гниения и поражения грибами.

С химической точки зрения состав экстрактивных веществ очень разнообразен. Водорастворимые экстрактивные вещества содержат в основном крахмал, пектиновые вещества, моносахариды, танниды, красители. Нерастворимые в воде экстрактивные вещества включают различные виды терпенов, смоляные кислоты, жиры и т.д. Для химической переработки наибольшее значение имеет живица, извлекаемая из сосны. Живица – смола, выделяемая при подсочке хвойных деревьев.

*Примерный состав живицы:*

Смоляные кислоты $C\_{19}H\_{29}COOH$ 40-65%

Монотерпеновые углеводороды $C\_{10}H\_{16}$ 20-35%

Нейтральные вещества (сескви- и дитерпены) 5-20%

Монотерпеновые углеводороды достаточно подробно рассматриваются в данной работе. Смоляные $C\_{19}H\_{29}COOH$ можно рассматривать как производные дитерпенов $C\_{20}H\_{32}$ . Структурные формулы наиболее важных смоляных кислот приводятся ниже.



 Абиетиновая кислота Левопимаровая кислота

Смоляные кислоты – твёрдые вещества, нерастворимые в воде, хорошо растворимы в органических соединениях, более устойчивы к окислению, чем монотерпены.

В качестве сырья древесину потребляют три отрасли химической промышленности:

1. целлюлозно-бумажная,
2. гидролизная
3. лесохимическая.

Целлюлозно-бумажная промышленность вырабатывает целлюлозу для изготовления бумаги, картона и целого ряда целлюлозных материалов (производных целлюлозы), а также древесноволокнистых плит.

При взаимодействии водных растворов кислот с древесиной

происходит гидролиз целлюлозы и гемицеллюлоз, которые превращаются в простые сахара (глюкозу, ксилозу и др.) Эти сахара можно подвергать химической переработке, получая ксилит, сорбит и другие продукты. Однако гидролизная промышленность в основном ориентируется на получение фурфурола, который можно рассматривать как продукт дегидратации моносахаридов. Фурфурол применяется в производстве пластмасс, синтетических волокон (нейлона), смол, изготовления медицинских препаратов (фурацилина и др.), красителей и других продуктов.

При дальнейшей переработке гидролизата получают кормовые дрожжи, этиловый спирт (этанол), углекислый газ. Этанол получают только из хвойной древесины, используют как растворитель или как топливо.

При пиролизе – нагревании древесины без доступа воздуха, образуется уголь, жижка и газы. Древесный уголь, имеет высокую сорбционную способность, его применяют для очистки растворов, сточных вод, при изготовлении медицинских препаратов, полупроводников, электродов и для многих других целей.

Сырьём для лесохимической промышленности помимо низкокачественной древесины являются экстрактивные вещества. Добыча смолы (живицы) из хвойных пород достигается путём подсочки. Для этого на поверхности стволов сосны или кедра осенью наносят специальную рану (карру), из которой живица вытекает в конический приёмник. Переработка живицы осуществляется на лесохимических предприятиях, где происходит отгонка с водяным паром летучей части - скипидара и уваривание канифоли.

Скипидар:

α-пинен 60-70%

β-пинен 6-8%

карен -3 12-20%

лимонен 3-4%

камфен 2% и др. компоненты.

Канифоль:

Абиетиновая кислота и др. смоляные кислоты 60-92%

Нейтральные вещества 8-40%

Скипидар широко применяется как растворитель в лакокрасочной промышленности для производства синтетической камфары. Камфара используется в производстве целлюлозы, лаков и киноплёнки. Канифоль применяют в производстве каучука, бумаги, нитролаков, электроизоляционных материалов и др.

***Список используемой литературы***

1. Органическая химия: В 2 кн./Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – Кн. 2. Специальный курс. – М.: Дрофа, 2003.
2. Закис Г. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230с.
3. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368с.