

ХИМИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

ЛЕКЦИЯ 15

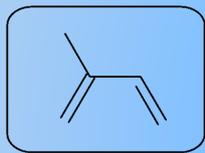
Терпены и стероиды

**Составитель – доцент каф. органической и биомолекулярной химии,
д.х.н. Носова Э.В.**

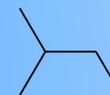
ТЕРПЕНЫ И ТЕРПЕНОИДЫ

Т е р п е н ы – углеводороды, молекулы которых построены из изопреновых звеньев C_5H_8 , т. е. имеют состав $(C_5H_8)_n$, где $n = 2, 3, 4, \dots$; относятся к обширному классу природных соединений – изопреноидов.

Т е р п е н о и д ы – различные производные терпенов, обычно кислородсодержащие (спирты, окиси, альдегиды, кетоны, кислоты и их эфиры).



Изопрен

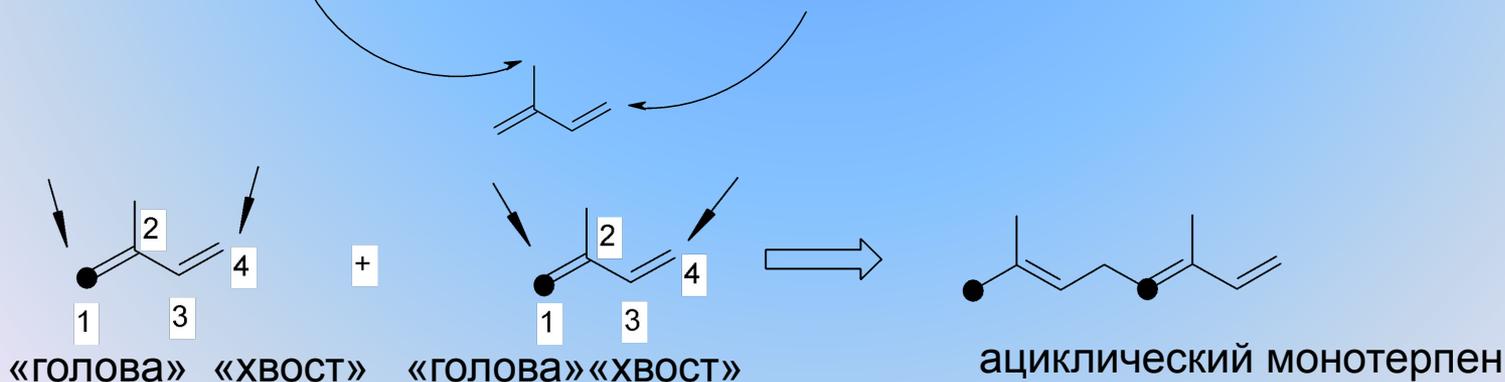


изопентены

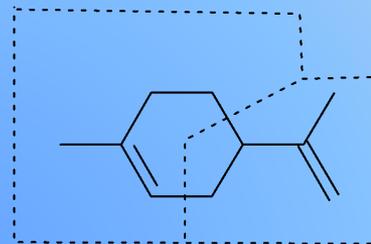
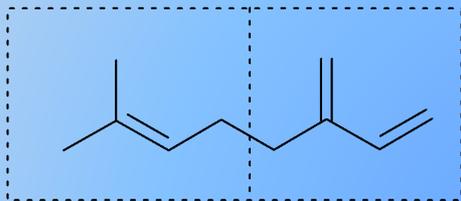
изопентан

Разветвленный конец
изопреновой единицы («голова»)

Неразветвленный конец
изопреновой единицы («хвост»)



«Биогенетическое изопреновое правило» (правило Л. Ружички): для всех терпенов, а также для многих витаминов и гормонов гомологической разностью является изопреновый скелет, т. е. их молекулы построены из нескольких звеньев изопрена.

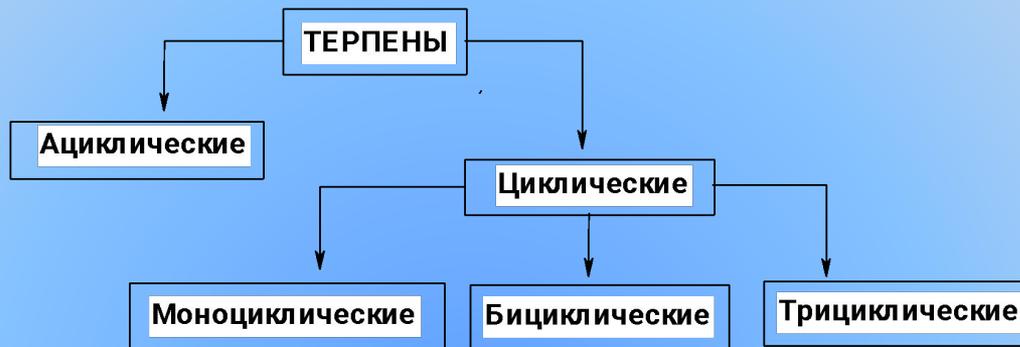


ЛИМОНЕН

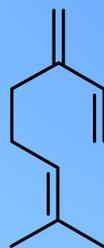
Классы терпенов и их углеродный состав

Углеродный состав	Класс
C_5	Гемитерпены (полутерпены)
C_{10}	Монотерпены
C_{15}	Сесквитерпены (полуторные терпены)
C_{20}	Дитерпены
C_{25}	Сестертерпены
C_{30}	Тритерпены
C_{40}	Тетратерпены

Классификация терпенов



Ациклические терпены



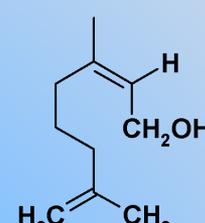
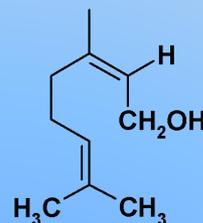
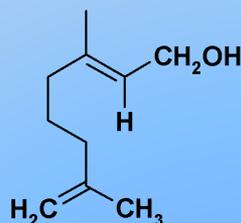
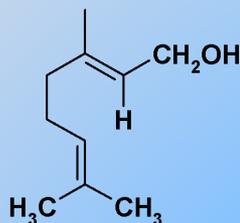
Мирцен



Оцимен

Мирцен содержится в масле *Myrcia acris*,
оцимен - в листьях базилика (*Ocimum basilicum*)

Гидроксильные производные ациклических терпенов



Гераниол

Нерол

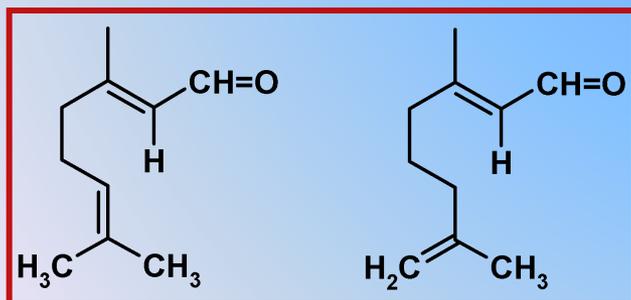
Гераниол содержится

в гераниевом, цитронелловом, розовом, пальмарозовом, лемонграссовом и некоторых других эфирных маслах.

В виде сложных эфиров присутствует в эфирном масле из плодов дикой моркови.

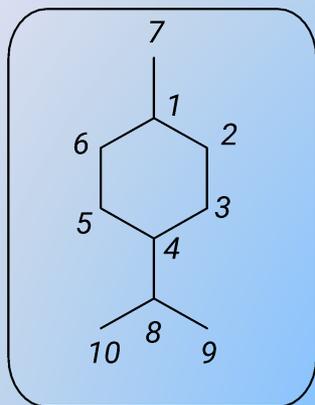
Гераниол относится к душистым маслам, применяется для составления парфюмерных композиций, ароматизации мыла и моющих средств.

Цитраль (3,7-диметил-2,6-октадиеналь) — монотерпеновый ациклический **альдегид**, существует в виде двух изомеров

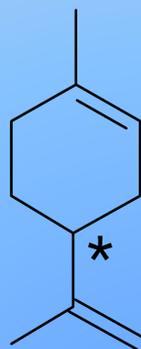


Цитраль используют как **душистое вещество** в парфюмерии и как **ароматизатор** в пищевой промышленности; как антисептик и противовоспалительное средство; как сырье при получении витамина А; при получении многих душистых веществ (инононов, гераниола, цитронеллола и др.). Входит в состав лекарства для глаз, понижает кровяное давление. В педиатрической практике цитраль применяется **при внутричерепных гипертензиях**.

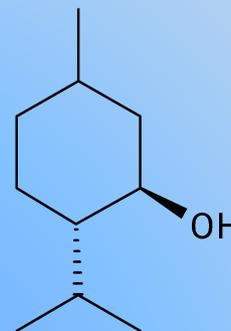
Моноциклические терпеноиды ментанового ряда



ментан



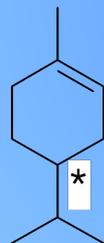
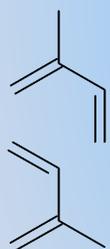
Лимонен (ментадие-1,8)



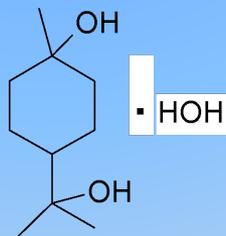
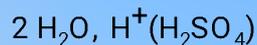
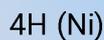
(-)-ментол

В эфирных маслах citrusовых, например лимона или апельсина, может содержаться до 90 % *D*-лимонена. *D*-лимонен обладает ярко выраженным citrusовым запахом, *L*-лимонен имеет хвойный запах. Оба широко используются в косметике в качестве отдушки.

Лимонен также используется в качестве репеллента – он не только эффективно отпугивает, но и убивает многих насекомых.

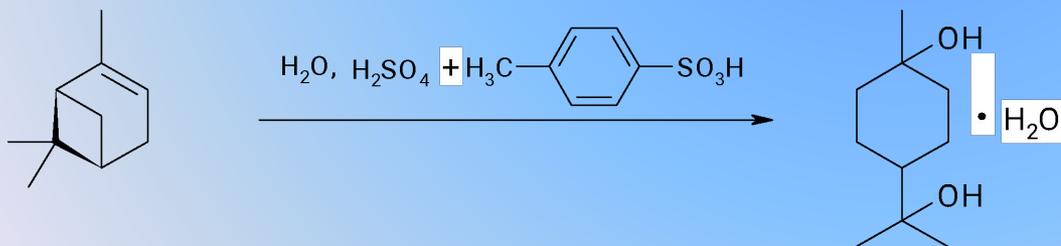
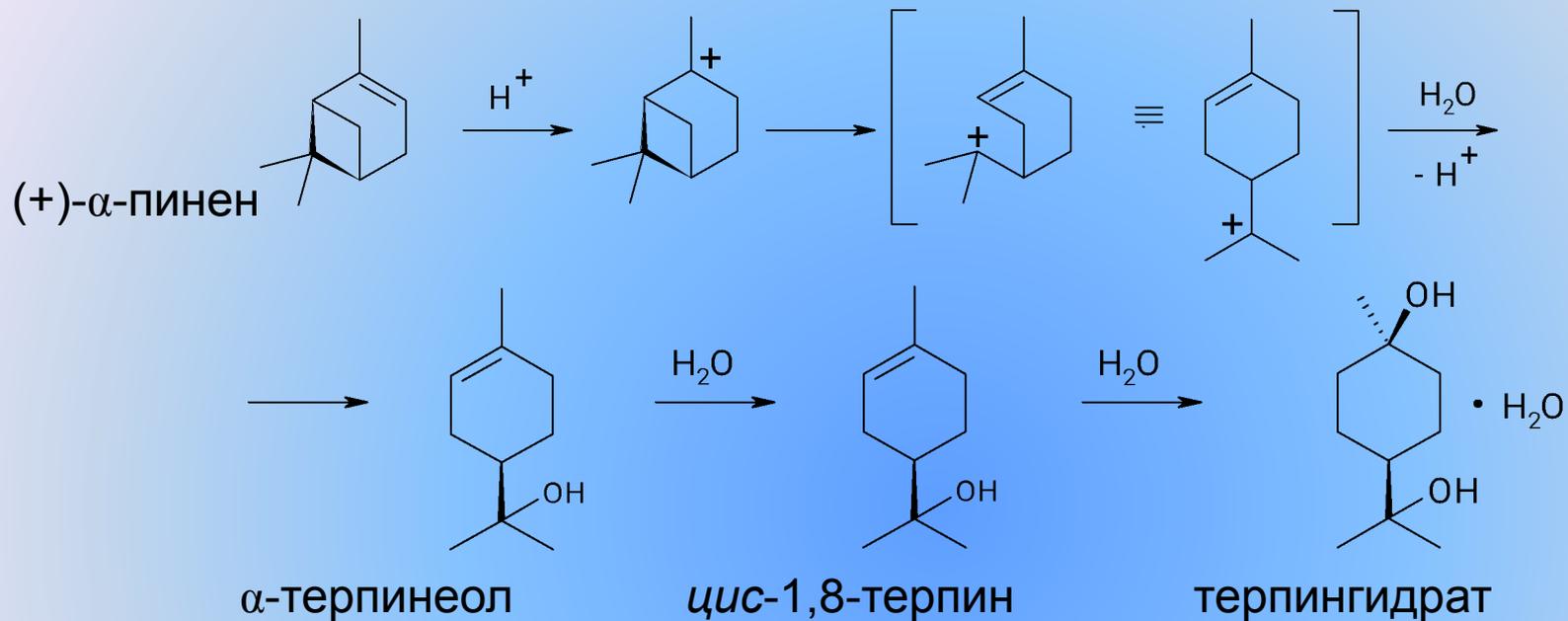


(±)-ЛИМОНЕН

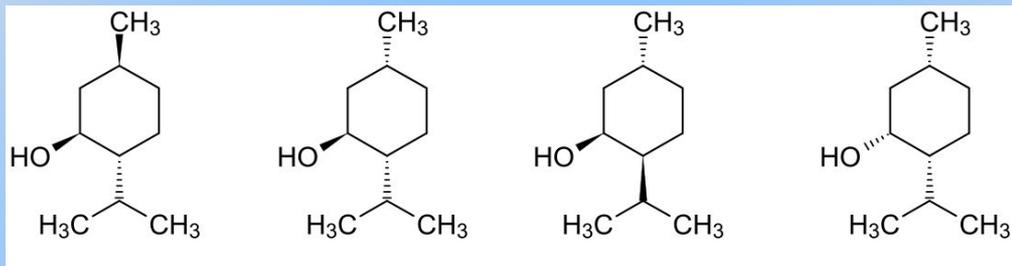
(ментанола-1,8 моногидрат)
терпингидрат

Терпингидрат

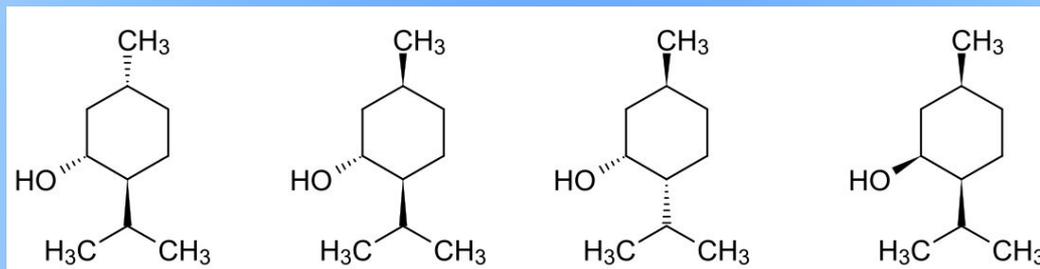
лекарственный препарат отхаркивающего действия



Ментол

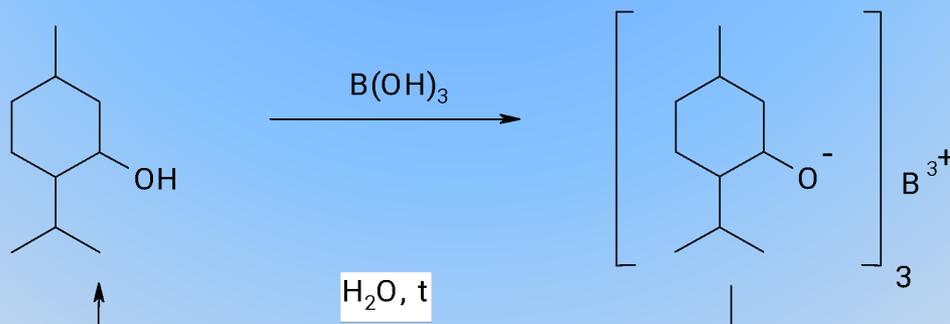


(+)-ментол (+)-изоментол (+)-неоментол (+)-неоизоментол

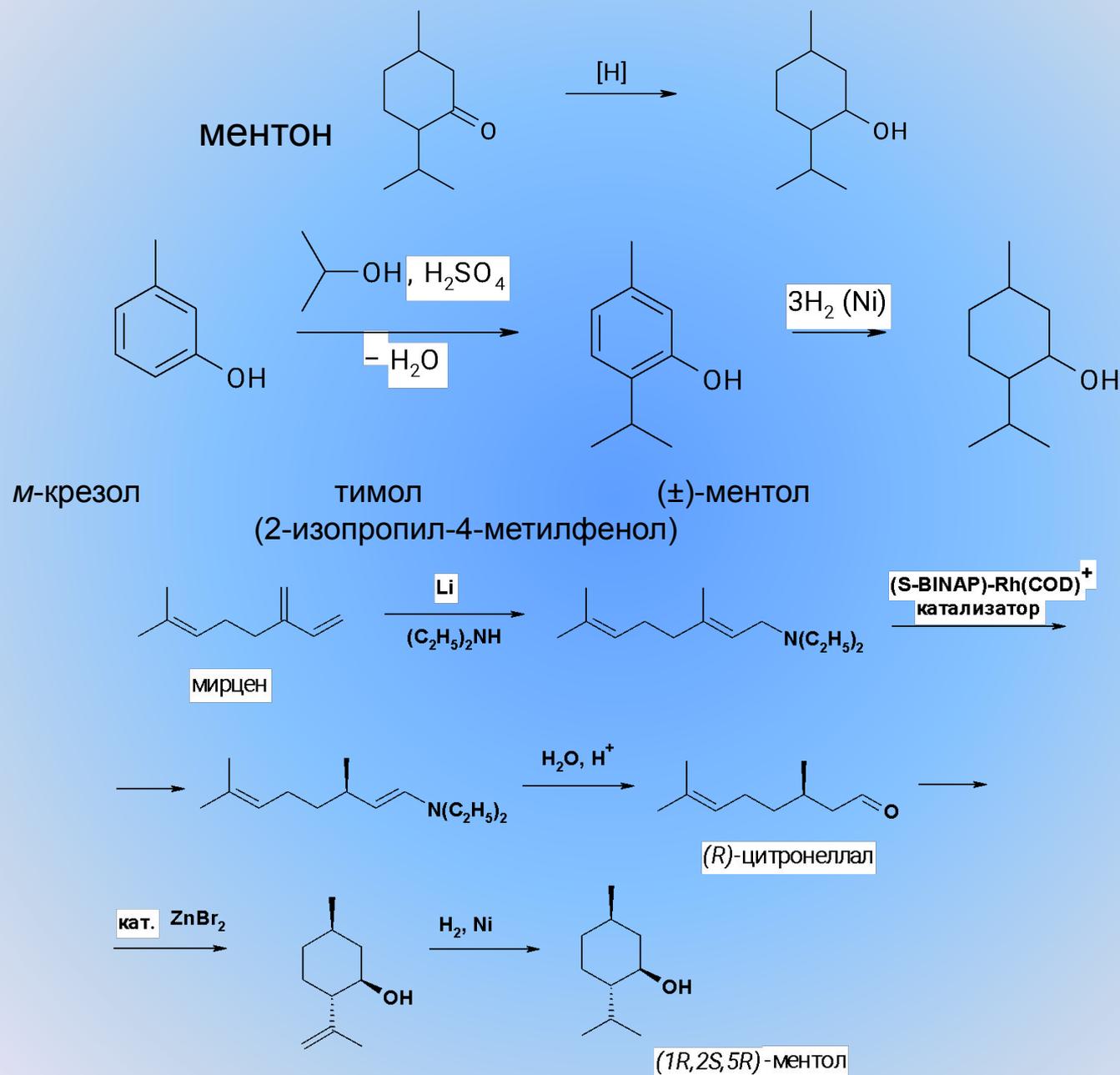


(-)-ментол (-)-изоментол (-)-неоментол (-)-неоизоментол

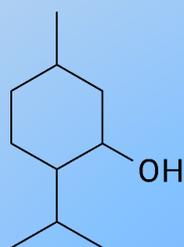
выделение ментола из эфирного масла мяты перечной



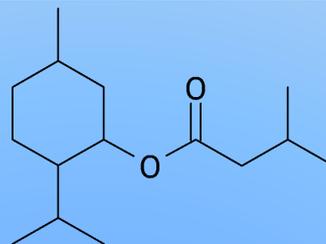
Синтез ментола



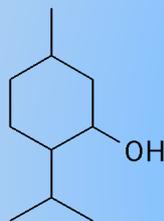
Валидол



МЕНТОЛ

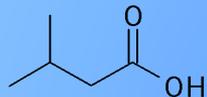
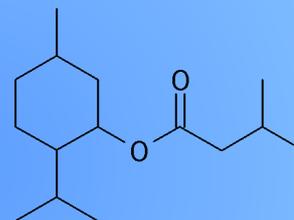
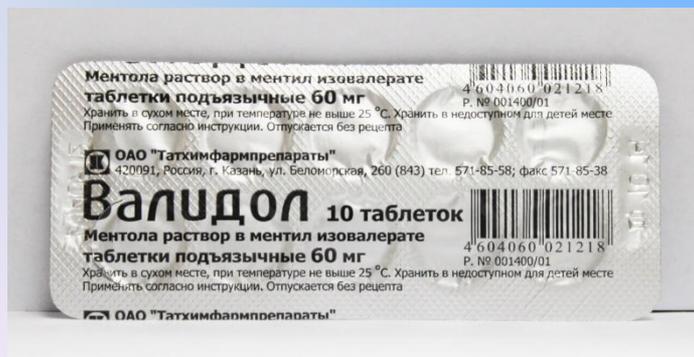


ментоловый эфир изовалериановой кислоты

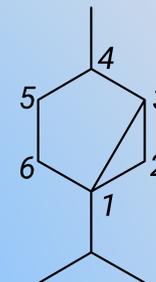
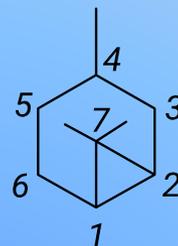
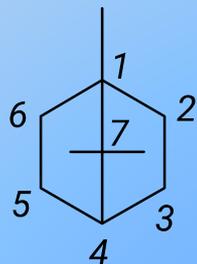
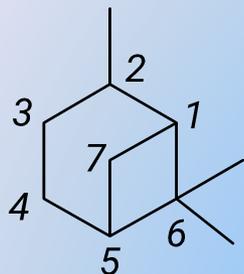


МЕНТОЛ

+

 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц.}}$ - H_2O ментилизовалерианат
(ментоловый эфир изовалериановой кислоты)

Бициклические монотерпены



пинан	камфан, борнан	каран	туйан, сабинан
(2,6,6-триметил-бицикло [3.1.1]гептан)	(1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]гептан)	(4,7,7-триметил-бицикло [4.1.0]гептан)	(1-изопропил-4-метил-бицикло [3.1.0]гексан)



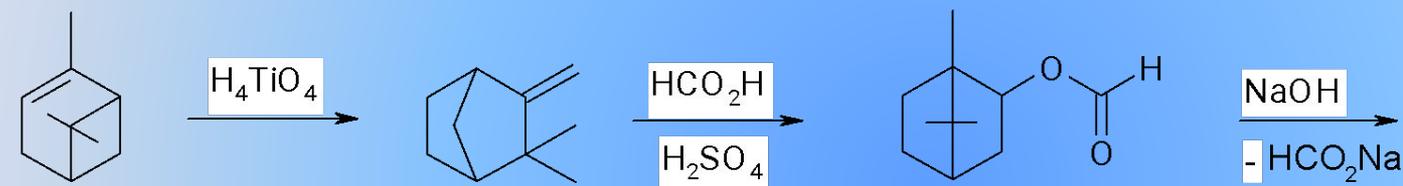
(1R,5R)(+)-α-пинен

(1S,5S)(-)-β-пинен

Камфора



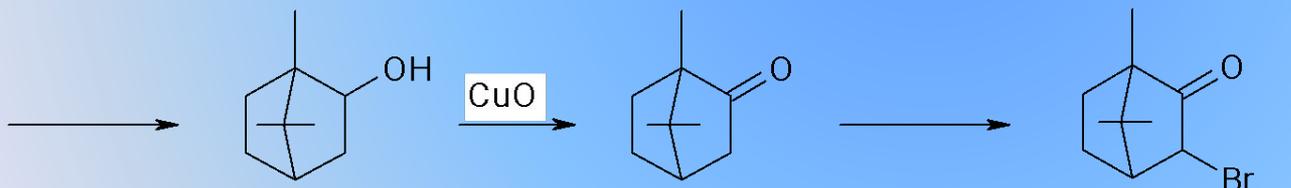
1,7,7-триметилбicyclo[2.2.1]гептан-2-он, 2-борнанон



α - ПИНЕН

камфен

изоборнилформиат



борнеол

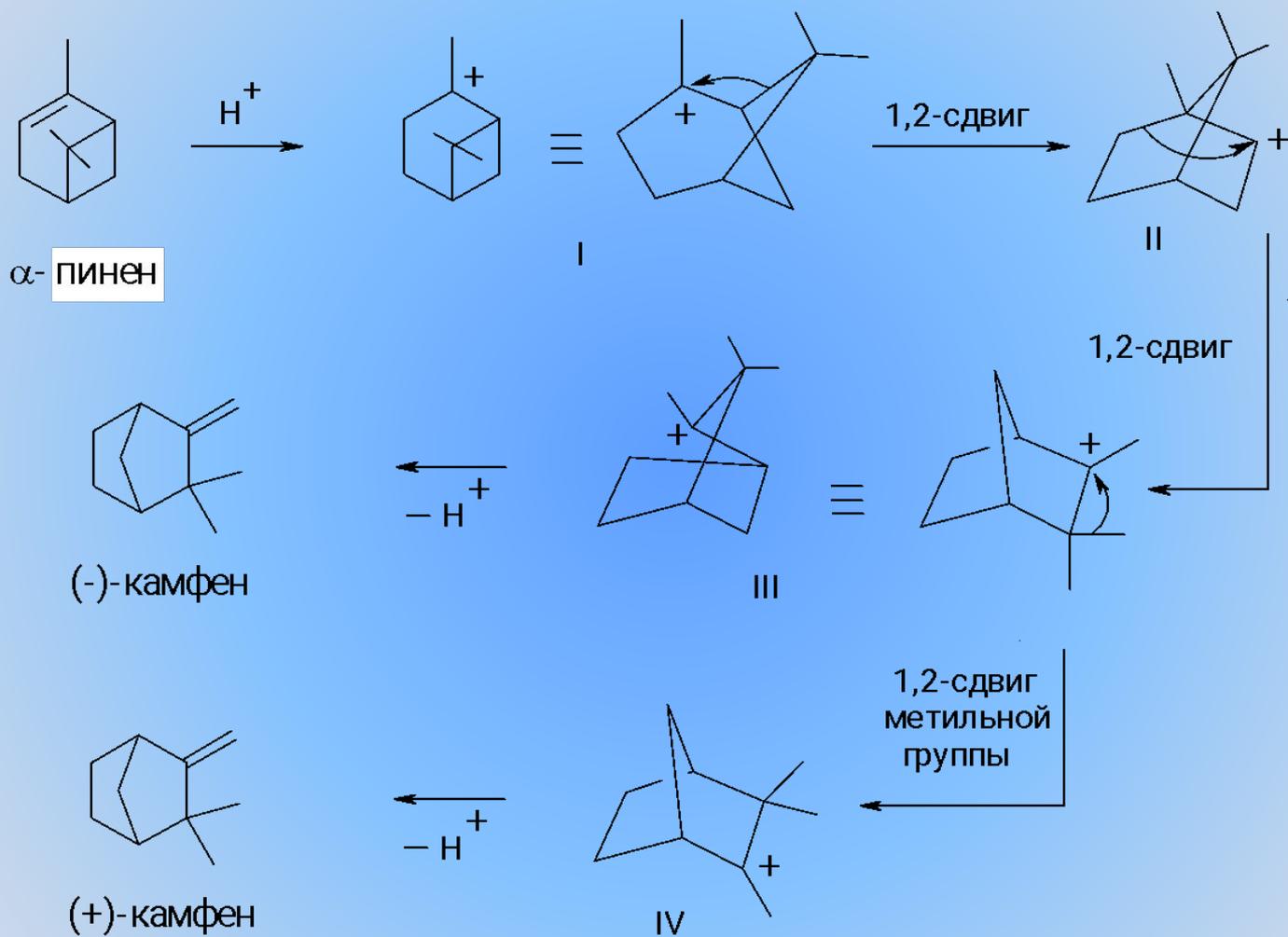
камфора

3-бромкамфора



Применяется при заболеваниях нервной системы как успокаивающее средство

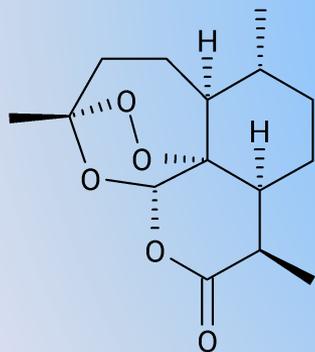
Камфеновая перегруппировка



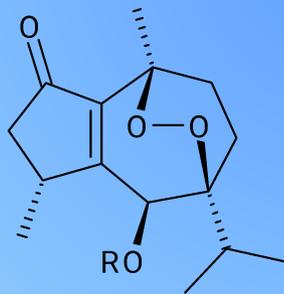
Производные сесквитерпенов

Сесквитерпены (сесквитерпеноиды, полуторатерпены, от лат. *sesqui* – полтора) – группа органических соединений класса терпенов, в которую входят углеводороды от $C_{15}H_{24}$ до $C_{15}H_{32}$, а также их кислородные производные (спирты, альдегиды, кетоны).

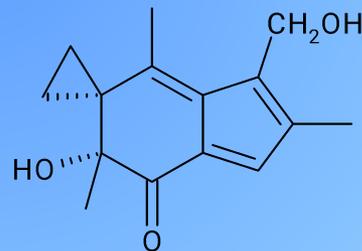
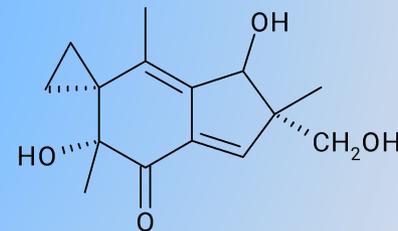
В группе сесквитерпенов выявлены соединения, обладающие более значимой физиологической и фармакологической активностью по сравнению с монотерпенами. Так, **артемизин** и **изонардопероксид** высокоэффективны против некоторых видов малярии, а **иллудин S** и **гидроксиметилацилфульвен** проявляют противоопухолевую активность.



артемизин



изонардопероксид

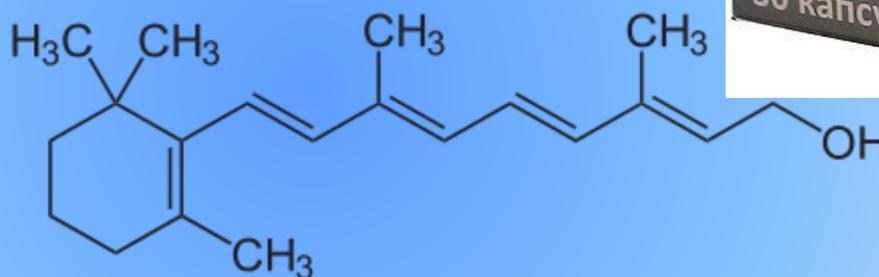
гидроксиметилацилфульвен
(HMAF или MGI-114)

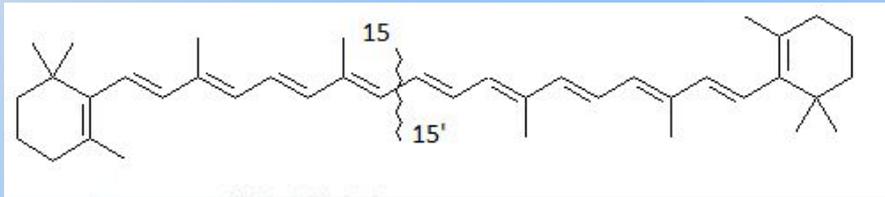
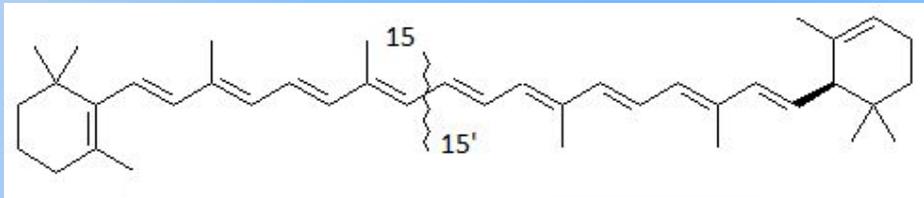
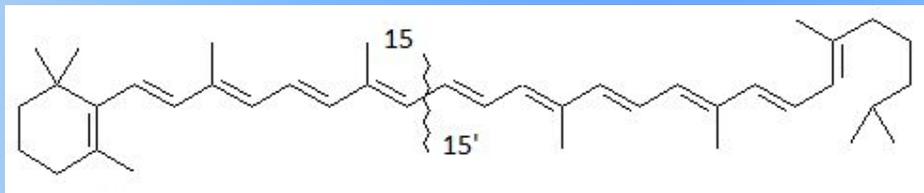
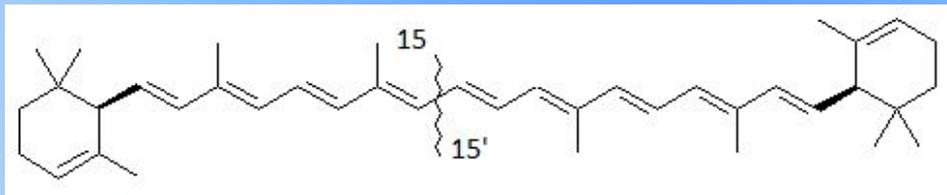
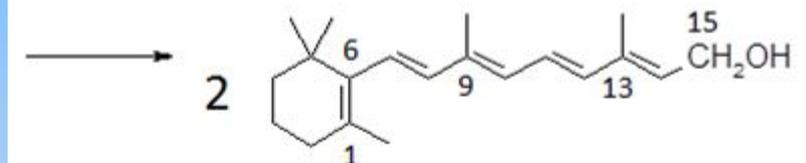
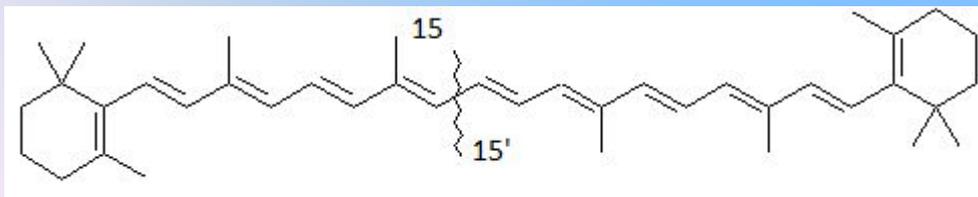
иллудин S

Производные дитерпенов и тетратерпенов

Д и т е р п е н ы – органические соединения группы терпенов, содержащие четыре изопреновых звена с общей формулой $C_{20}H_{32}$, $(C_{10}H_{16})_2$. Кислородсодержащие производные дитерпенов называют дитерпеноидами.

Ретинол (витамин А)

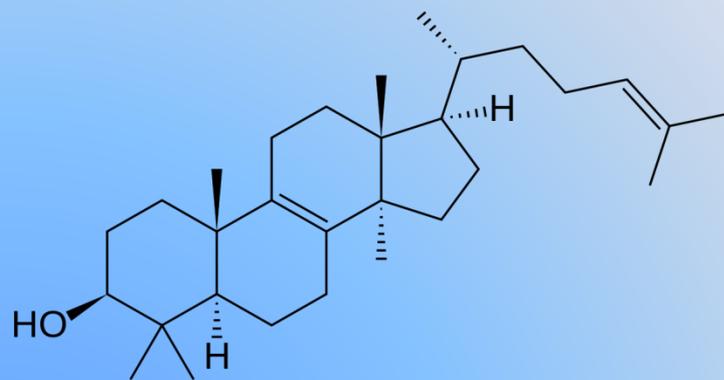


β-Каротинβ-каротин
(β,β-каротин)α-каротин
(β,ε-каротин)γ-каротин
(β,ψ-каротин)ε-каротин
(ε,ε-каротин)

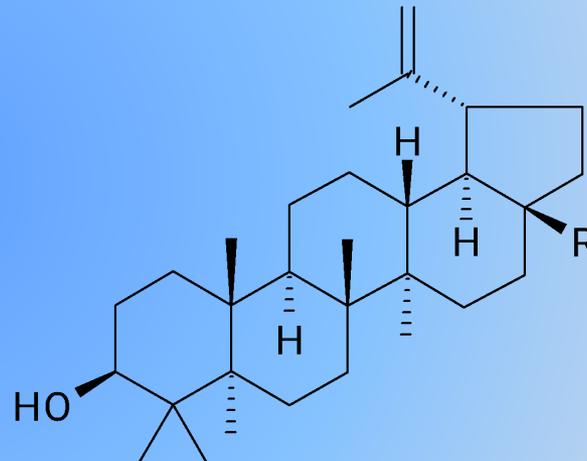
Производные тритерпеноидов

ланостерин

ОСНОВНОЙ КОМПОНЕНТ *ланолина*



Бетулин и бетулиновая кислота, содержащиеся в коре березы, обладают противовоспалительным, гепато- и гастропротекторным свойством

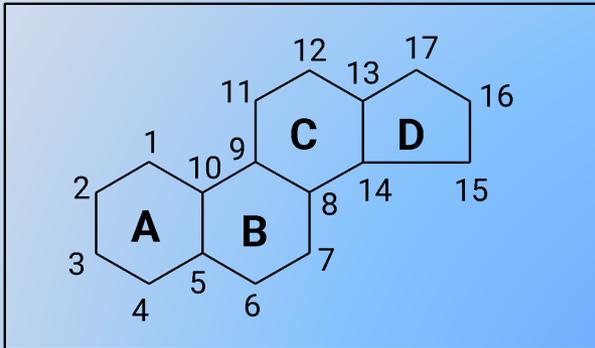


бетулин ($R=CH_2OH$)

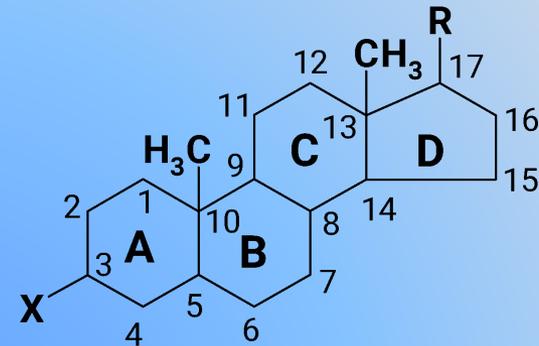
бетулиновая кислота ($R=COOH$)



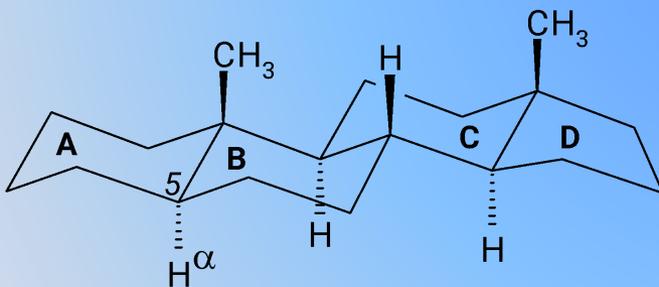
Стероиды



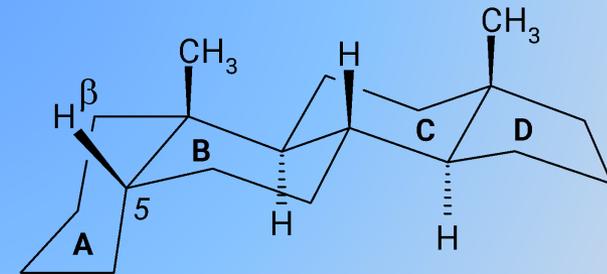
гонан



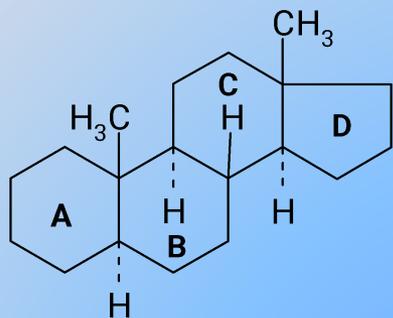
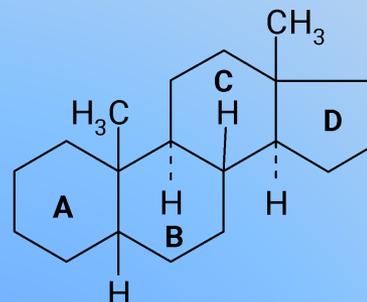
общий скелет стероидов
(X=OH, OR')



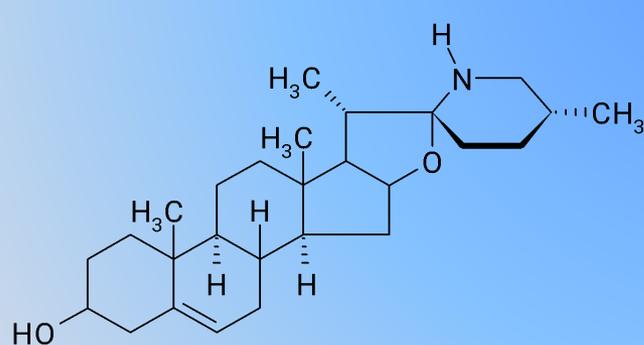
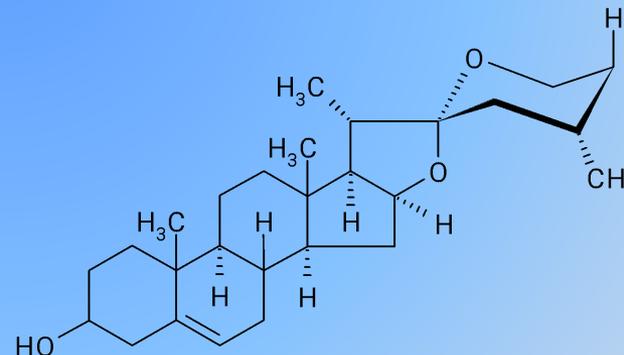
5 α -стероид
(транс-сочленение A/B)



5 β -стероид
(цис-сочленение A/B)

**5α-стероид****5β-стероид**

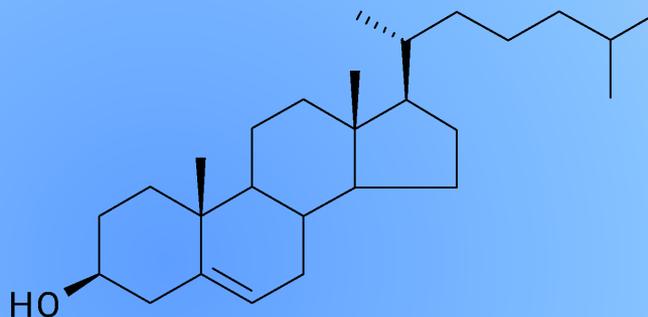
Соласодин является ценным сырьем для производства прогестерона и кортикостероидов, а диосгенин – для промышленного синтеза кортикостероидов и андрогенов.

**соласодин****диосгенин**

Стерины

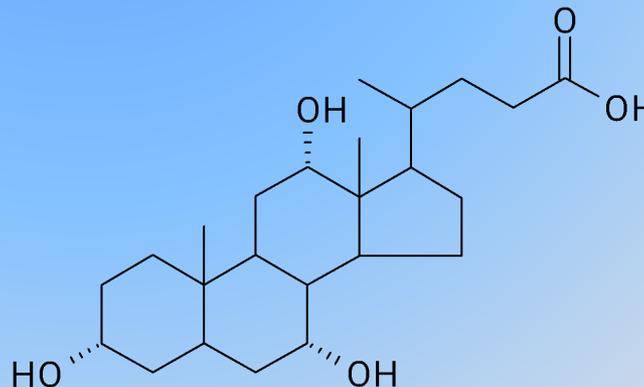
С т е р и н ы – это высокомолекулярные циклические спирты. Все стерины содержат гидроксильную группу у атома С-3 и разветвленный алкильный радикал C_8-C_{10} в положении 17.

Холестерин

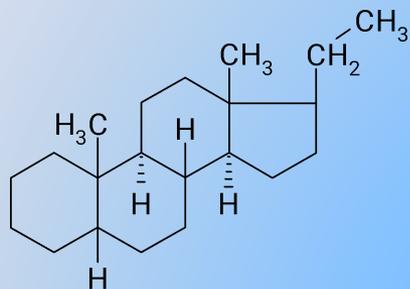


Желчные кислоты – многочисленные гидроксипроизводные холан-24-овой кислоты. В основе желчных кислот лежит углеводород **холан** (C_{24}).

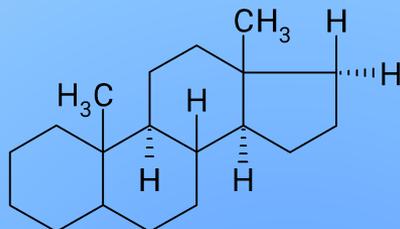
холевая кислота



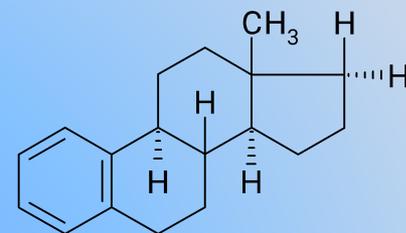
Стероидные гормоны



прегнан

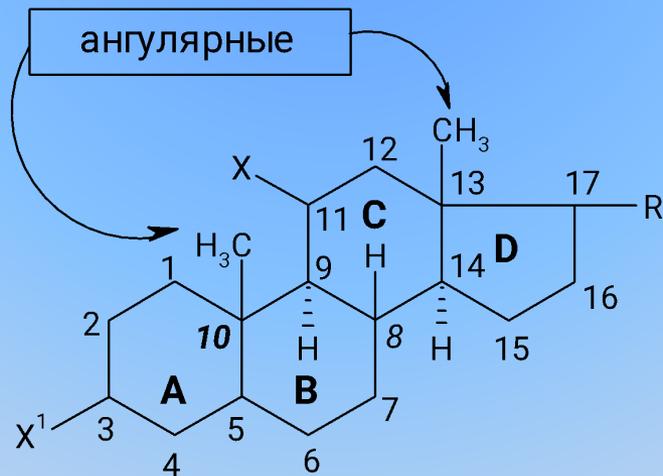


андростан

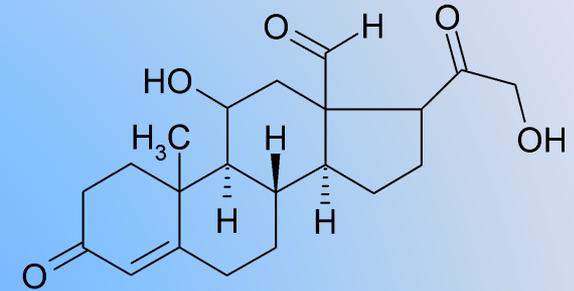
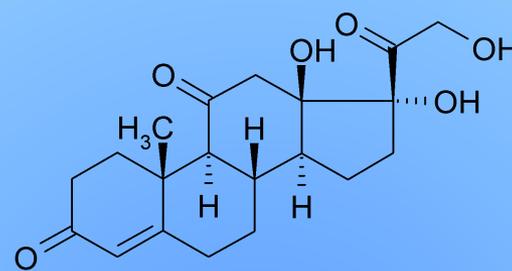
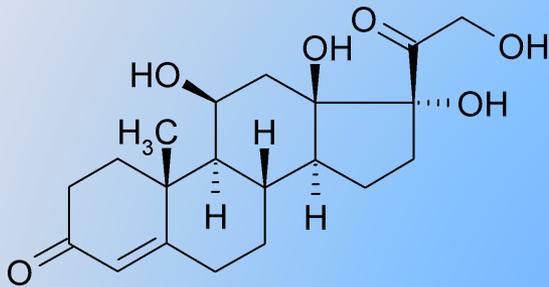


эстран

Структурной основой стероидных гормонов является гидрированный скелет углеводорода циклопентанпергидрофенантрена



Кортикостероиды



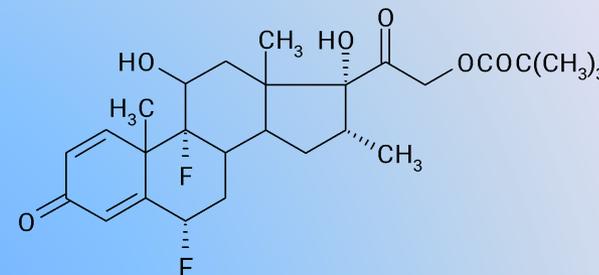
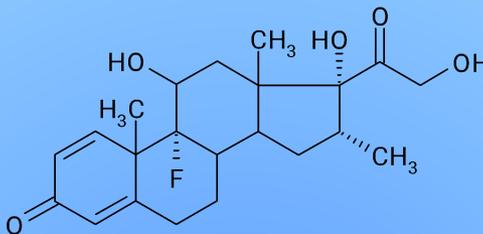
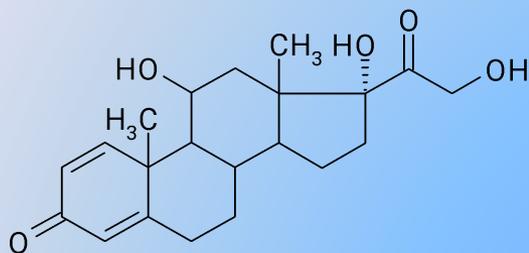
кортизол (гидрокортизон)

кортизон

альдостерон



Модифицированные аналоги природных кортикоидов

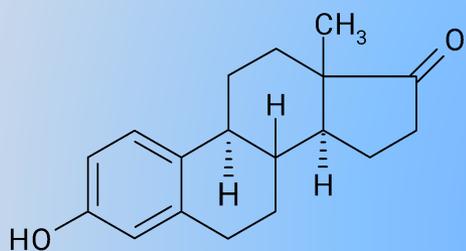
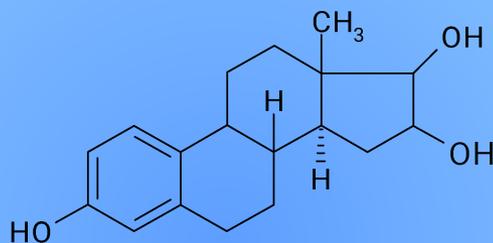
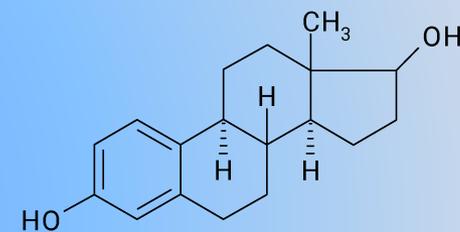
**Преднизолон****Дексаметазон****Локакортен**

Преднизолон - препарат для лечения экзем, нейродермитов, полиартритов;
Дексаметазон - противовоспалительный и противоаллергический препарат;
Локакортен - препарат для лечения рожи и других дерматозов.

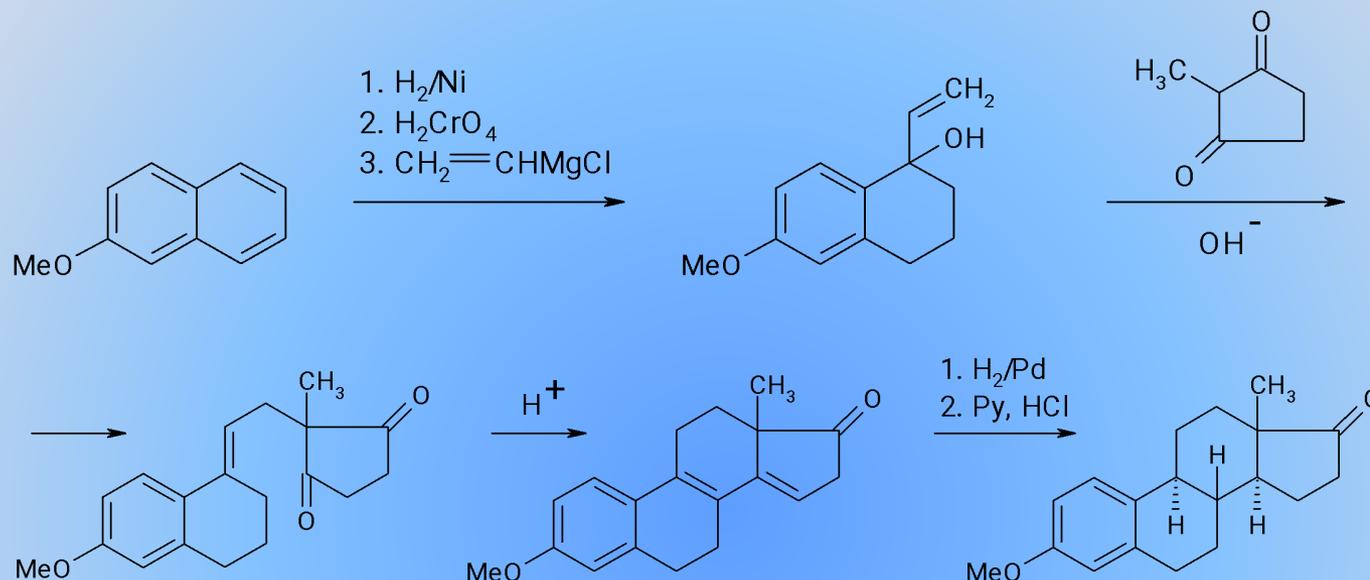


Женские половые гормоны

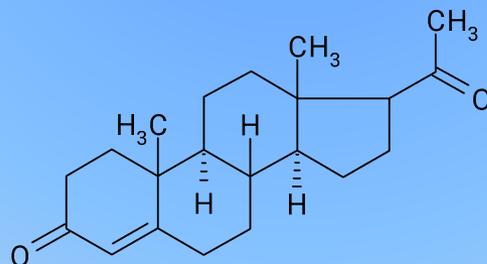
Эстрогены - производные циклопентанокта гидрофенантрена, имеющие ароматическое бензольное кольцо

**эстрон****эстриол****эстрадиол**

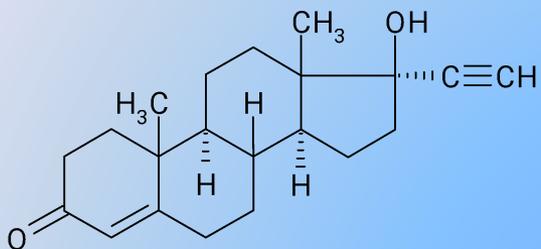
Синтез эстрона



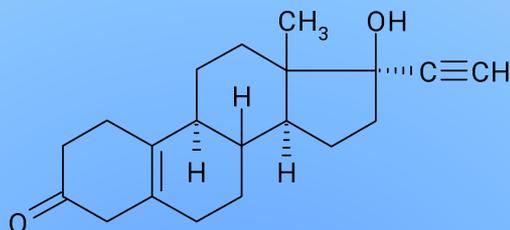
Прогестерон



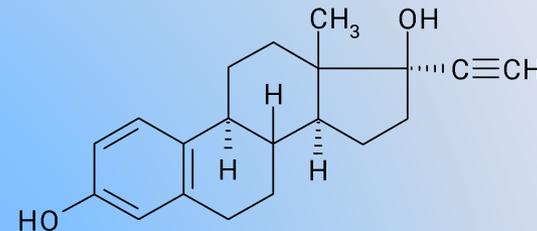
Синтетические аналоги прогестерона



прегнин



норэтинодрел



местранол

входят в состав оральных контрацептивных средств и способны эффективно тормозить овуляцию



Действующими веществами Логеста являются гестоден и этинилэстрадиол.



Мужские половые гормоны



тестостерон



Тестостерона пропионат и Тестостерона энантат (гептилат) - самые востребованные в бодибилдинге стероиды. Предназначены для развития мышечной массы и силы