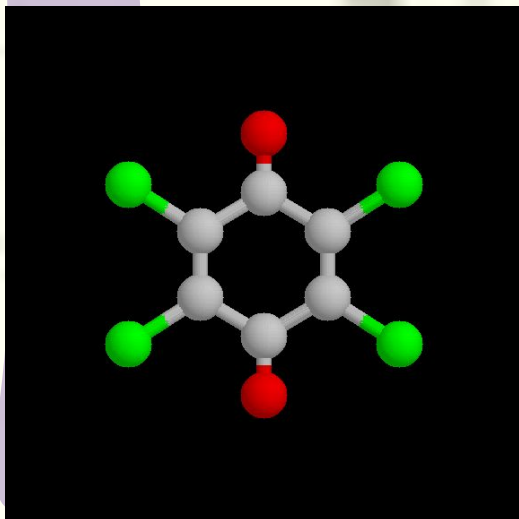


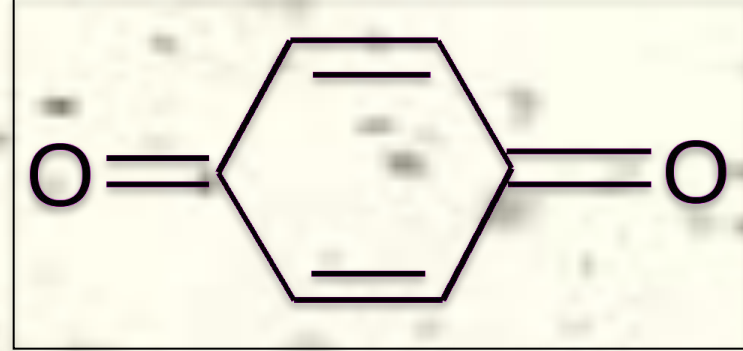
Запорізький національний університет
Кафедра хімії



ЛЕКЦІЯ № 15 ХІНОНИ



Лектор: д.б.н., професор
Бражко О.А.



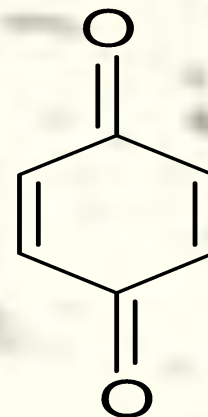
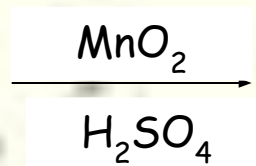
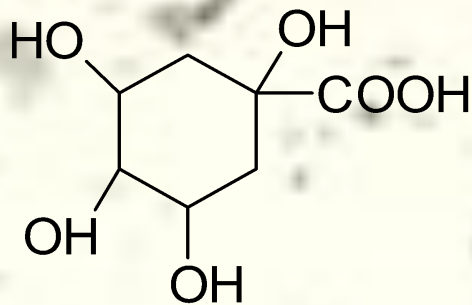
Хінони

1. Загальна характеристика. Класифікація. Представники.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.
5. Значення.

1. Загальна характеристика

Хінони - це циклічні дикетони, в молекулі яких кетогрупи входять у систему сполучених зв'язків $C=C-C=O$.

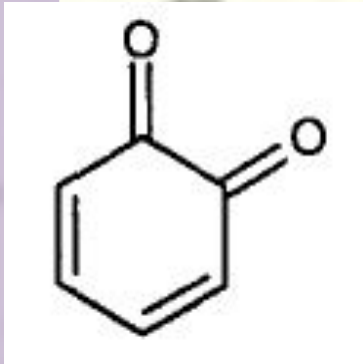
Назва "**хінон**" виникла після того, як перший і найбільш розповсюджений член цього ряду сполук був вперше отриманий в лабораторії Ю. Лібіха при окисненні хінної кислоти



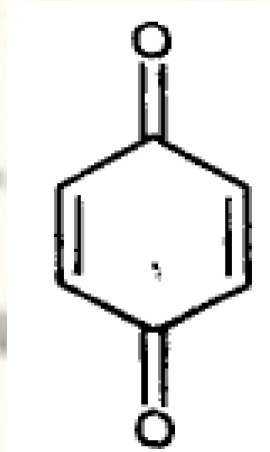
Класифікація

1. Бензохінони
2. Нафтохінони
3. Антрахінони

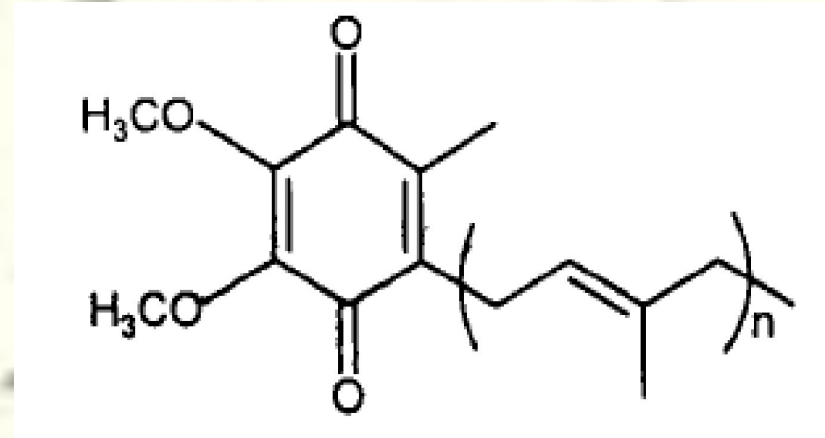
Бензохінони існують у вигляді двох ізомерів: 1,2- та 1,4-бензохінону



1,2-Бензохінон



1,4-Бензохінон



Загальна формула убіхінонів

Заміщені 1,4-бензохінони - окислювачі, які оборотно відновлюються до гідрохінонів. Вони беруть участь у перенесенні електронів у процесі клітинного дихання. До цієї групи належить убіхінон.

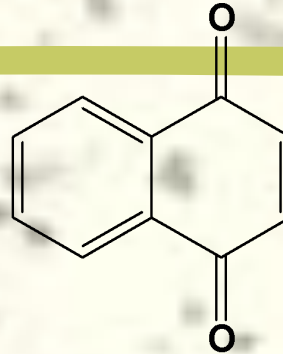
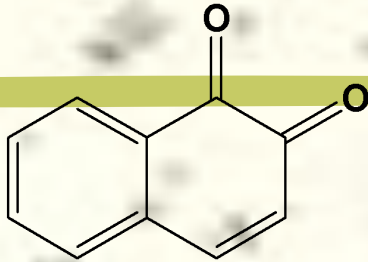
Убіхінон (кофермент Q, CoQ_n , 2,3-диметокси-6-метил-5-полі-пренілбензохінони). Кількість поліпренільних залишків (n) може дорівнювати від 1 до 15. У природі найчастіше зустрічаються Q_6 - Q_{10} . Організму людини властивий Q_{10} .

Убіхінони відіграють важливу роль у біоенергетиці клітин більшості прокариот і усіх еукаріот. **Основна функція убіхінонів** — це перенесення електронів та протонів від різних субстратів до цитохромів при диханні та кислювальному фосфорилуванні.

Убіхінони, головним чином у відновній формі убіхінолів, виконують антиоксидантну функцію.

Для промислового вилучення CoQ використовують біомасу мікроорганізмів (бактерій, дріжджів, грибів). Розроблені ефективні біотехнологічні методи отримання Q_9 і Q_{10} .

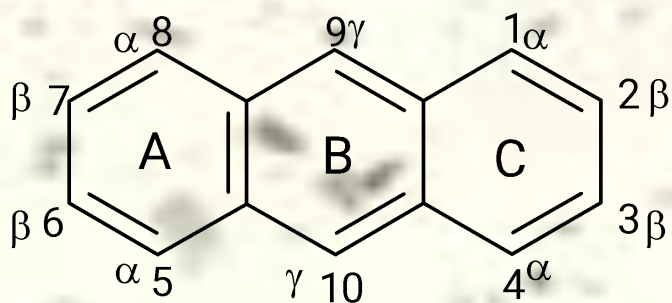
НАФТОХІНОНИ



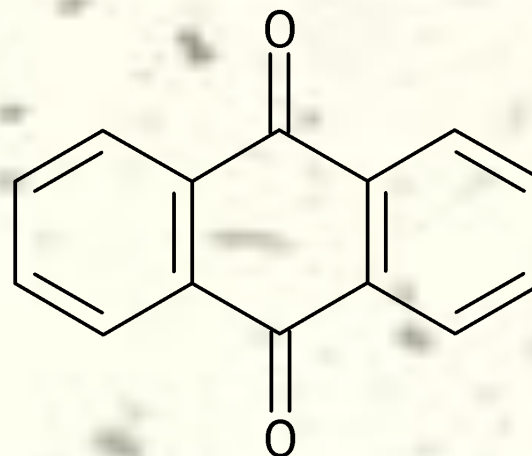
Похідні нафтохінону поширені в основному в рослинах родин *Juglandaceae*, *Plumbaginaceae*, *Dioscoreaceae* тощо; вилучені також з бактерій, є структурними фрагментами багатьох природних речовин. Деякі нафтохінони мають високу біологічну активність. Нафтохіноном, який бере участь у процесі фотосинтезу, є **філохінон** (вітамін К₁). Похідні 1,4-нафтохінону - *юглон*, *шиконін*, *дрозерон* відіграють значну роль у фармакологічній активності листків горіха, трави і коренів горобейника, трави росички тощо.

ПОХІДНІ АНТРАЦЕНУ

природні сполуки, у структурі яких є ядро антрацену різного ступеня окиснення, типу сполучення й конденсації мономерних одиниць



Антрацен



Антрахінон

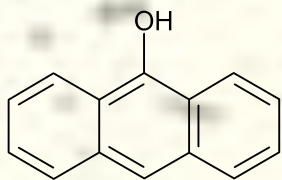
Відновлені форми антрахінону - антраноли, антрони і оксіантрони легко окиснюються за звичайних умов навіть киснем повітря, тому похідні антрахінону найбільш поширені і вивчені

Класифікація антраценпохідних

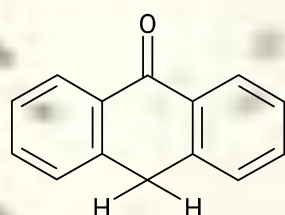
По кількості ядер антраценпохідні поділяють на **мономери** (з одним ядром антрацену) і **димери** (з двома молекулами антрацену)

Мономери

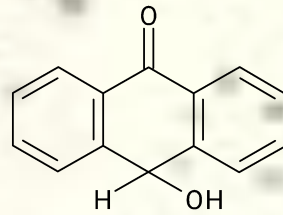
За ступенем відновлення серед мономерів розрізняють **відновлені** форми (антраноли, антрони, оксіантрони) і **окислені** (антрахінони)



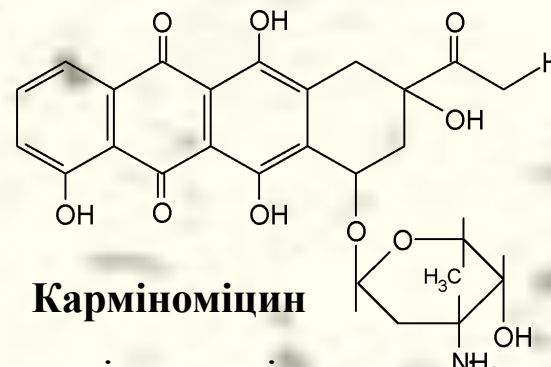
Антранол



Антрон

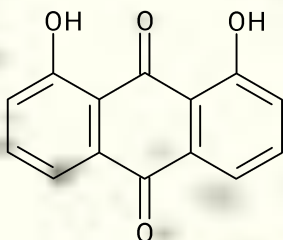


Оксіантрон



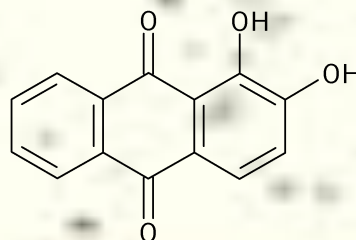
Карміноміцин

За розташуванням гідроксильних груп в молекулі антрахінони поділяють на дві підгрупи: **похідні хризаціну** (емодину) і **похідні алізарину**



Хризацін

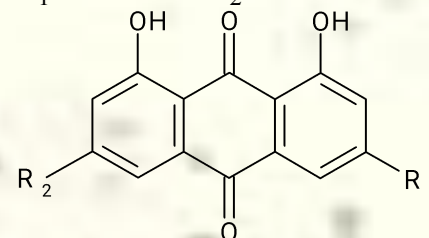
(1,8-дигідроксіантрахінон)



Алізарин

(1,2-дигідроксіантрахінон)

$R_1=CH_3, R_2=H$ – хризофанол
 $R_1=CH_3, R_2=OH$ – емодин
 $R_1=CH_2OH, R_2=H$ – алое-емодин
 $R_1=COOH, R_2=H$ – реїн

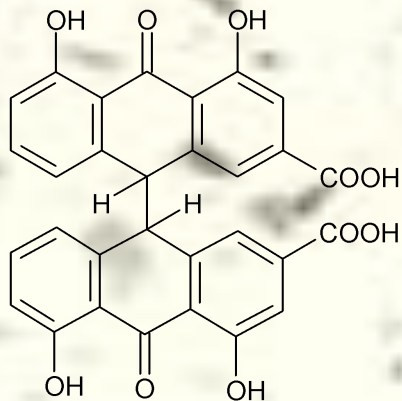


Класифікація антраценпохідних

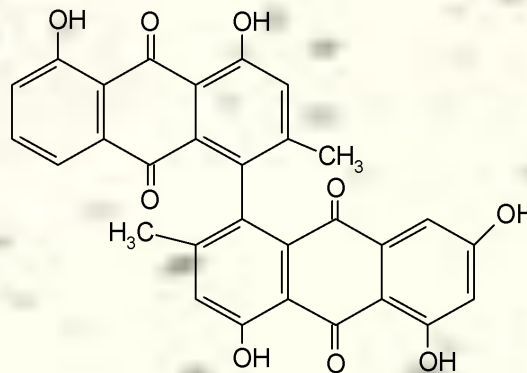
Димери

Залежно від типу зв'язання димерні похідні антрацену ділять на **димери з одинарним зв'язком і конденсовані**

Димери з одинарним зв'язком – зустрічаються як відновлені (сполучені по γ -положенню) – хризофанолдіантрон, так і окислені форми (по α - або β -положеннях) – касіанін

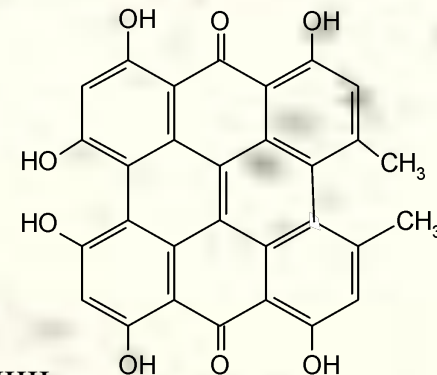


Сенидини А і В



Касіанін

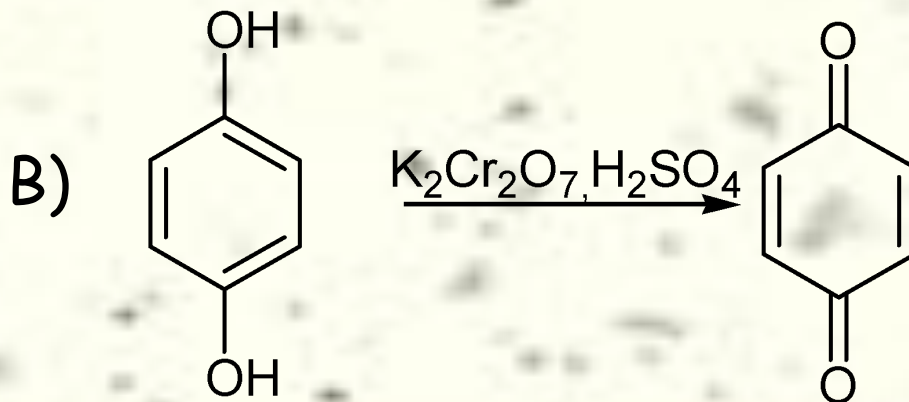
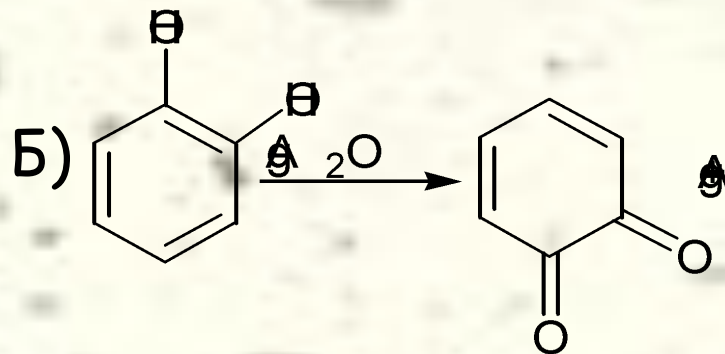
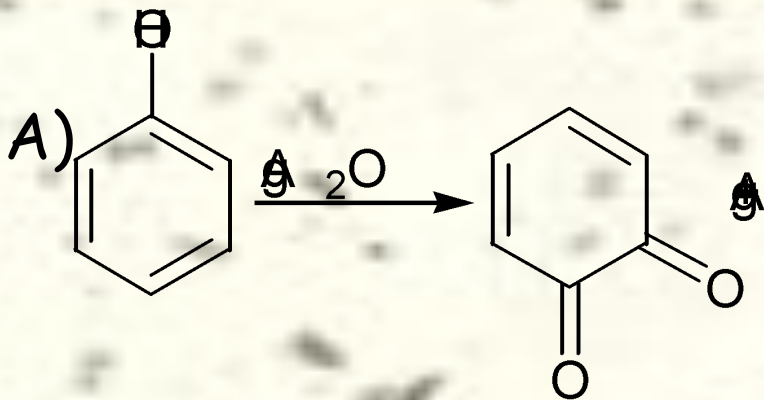
Конденсовані антраценпохідні відрізняються від решти димерних сполук тим, що мономерні скелети зв'язані між собою двома одинарними і одним подвійним зв'язком



Гіперіцин

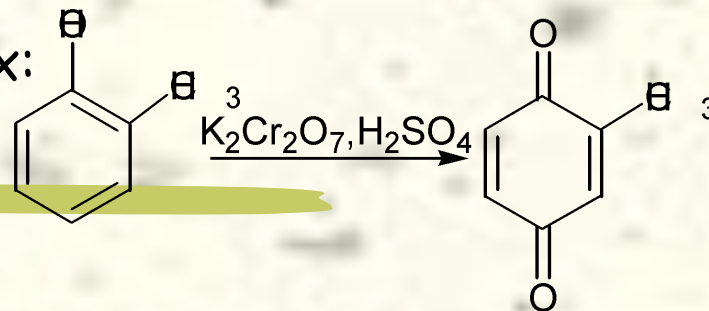
2. Методи добування

1) Окиснення фенолів та поліфенолів:

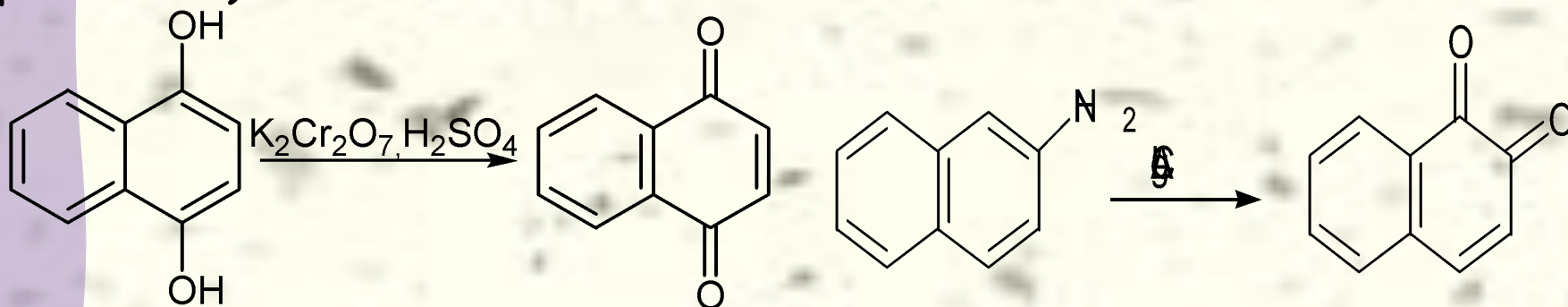


2. Методи добування

2) Окиснення аніліну та його похідних:



3) Окиснення нафтолів (утворюються нафтохінони)



4) Окиснення конденсованих аренів проводять киснем повітря при наявності каталізатора – V_2O_5 .

9,10-антрахінон одержують з антрєну, **9,10-фенантрохінон** - фенатрєну. 3

3. Фізичні властивості

т кристалічні речовини жовтого, жовтогарячого або червоного кольору. Забарвлення в розчинах лугів і в концентрованій сульфатній кислоті посилюється

т розчинність

□ аглікони і глікозиди розчинні – у водних розчинах лугів (з утворенням фенолятів)

□ аглікони розчинні – в ефірі, хлороформі, бензолі, не розчинні у воді

□ антраглікозиди розчинні – у воді, спирто-водних сумішах, гірше в етанолі, не розчинні в бензолі, хлороформі, ефірі.

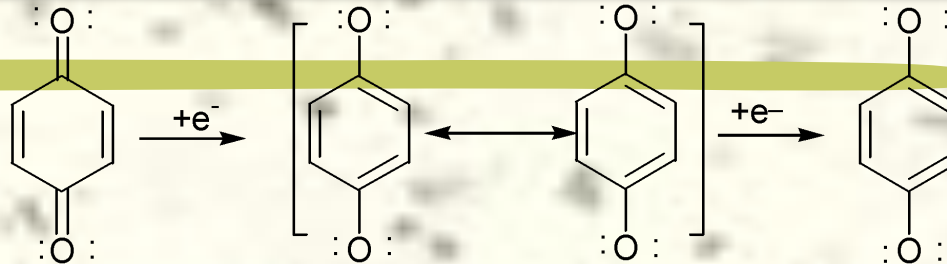
т стійкі до високих температур і окисників

т здатні до сублімації

4. Хімічні властивості

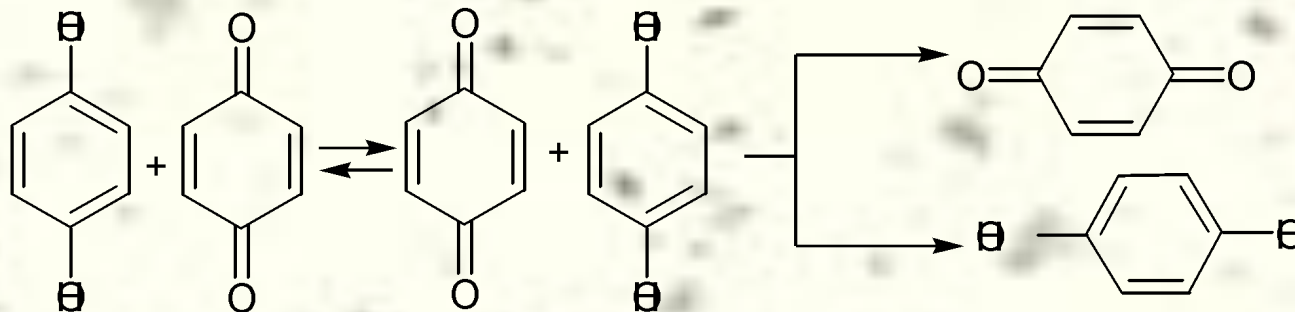
1) **Відновлення хінонів** (хінони, як окислювальні агенти).

Відновлення хінонів відбувається в 2 стадії через проміжний стабілізований радикал - аніон, який носить назву семіхінон.



Процес відновлення ускладнюється утворенням стійкого адукта (співвідношенням 1:1) між хіноном і гідрохіноном - **хінгідрон** чорно-зеленого кольору.

Цей адукт представляє собою комплекс, в якому відбувається перенесення заряду від гідрохінону до хінону. Гідрохінон при цьому є донором електронів, а хінон - їх акцептором.



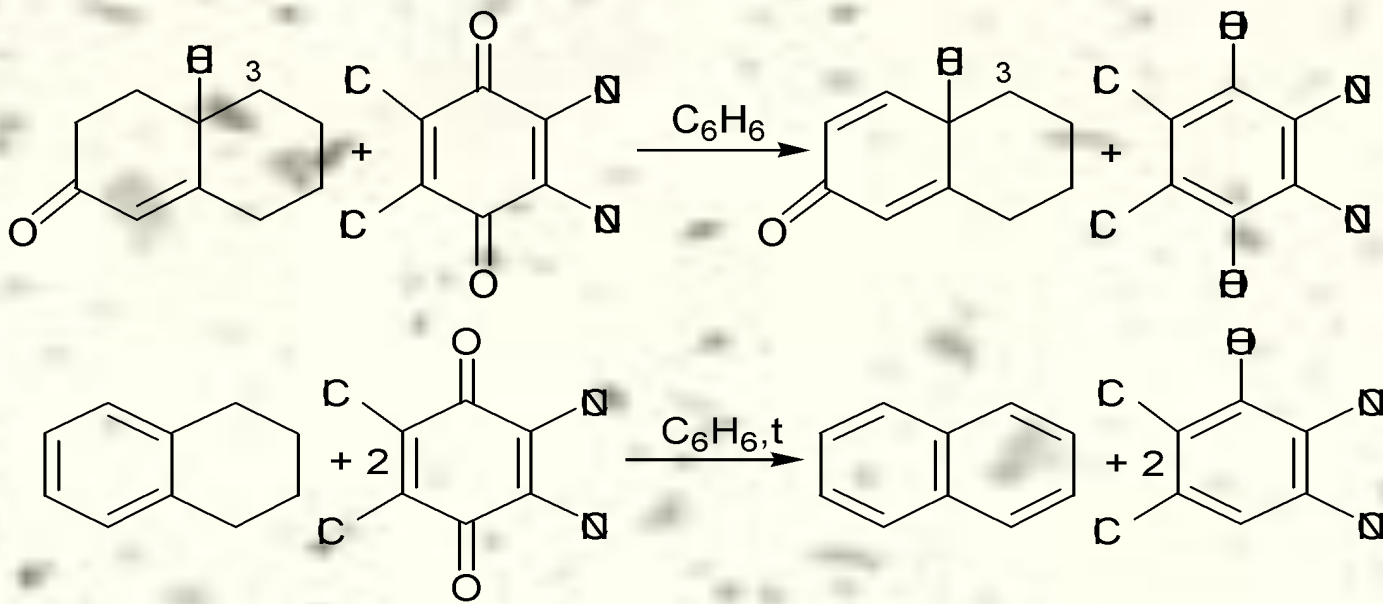
Хінгідрон використовують як електрод для визначення концентрації іонів H^+ у розчині.

Цей адукт є стійким так, як хінон і гідрохінон розташовані у просторі паралельно і з'єднані ван-дер-ваальсовими силами.

4. Хімічні властивості

Бензохінони, які мають сильні електронно-акцепторні угруповання являються сильними окислювальними агентами. Наприклад, **ДДХ** - 2,3-дихлоро-5,6-диціано-1,4-бензохінон, який використовують в органічних синтезах, як окислювальний агент.

Особливе значення має дегідрування неароматичних вуглеводнів в ароматичні.

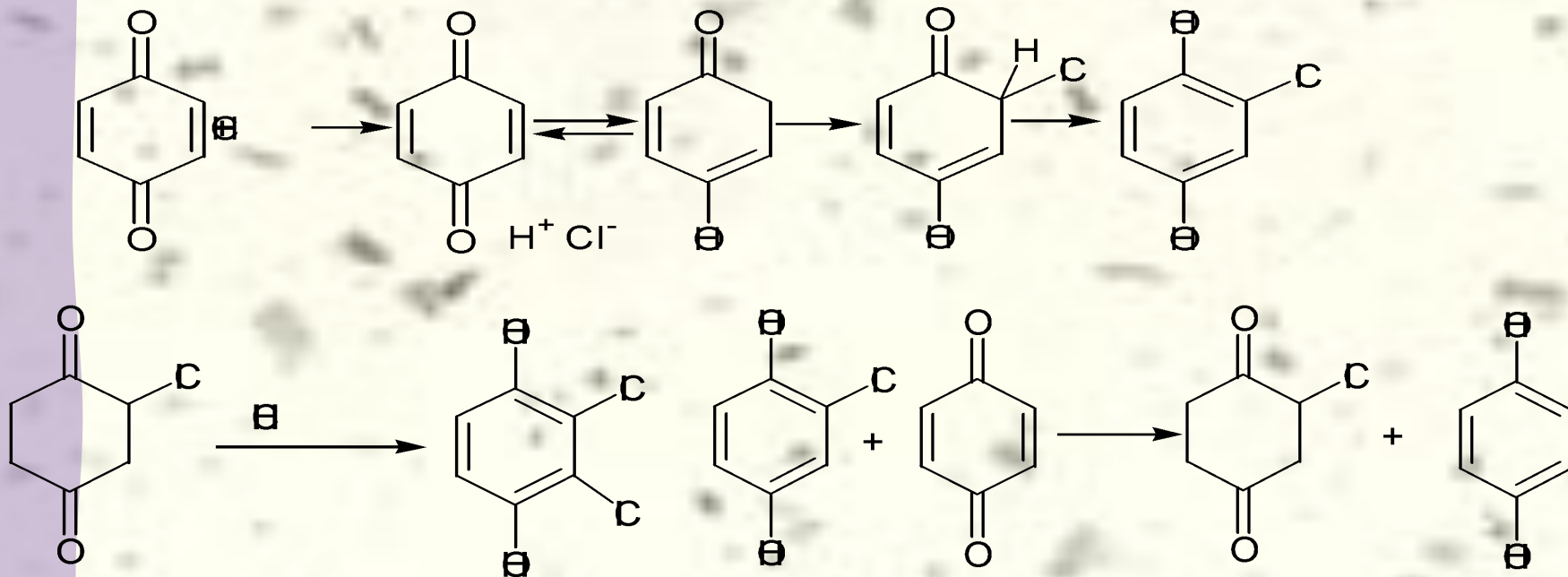


Бензохінон відновлюється, субстрат - окислюється.

4. Хімічні властивості

Хінони, як ненасичені кетони. В зв'язку з тим, що 1,4-хінони представляють собою α,β -ненасичені кетони, вони вступають в реакцію 1,2 та 1,4-приєднання, як звичайні ненасичені кетони.

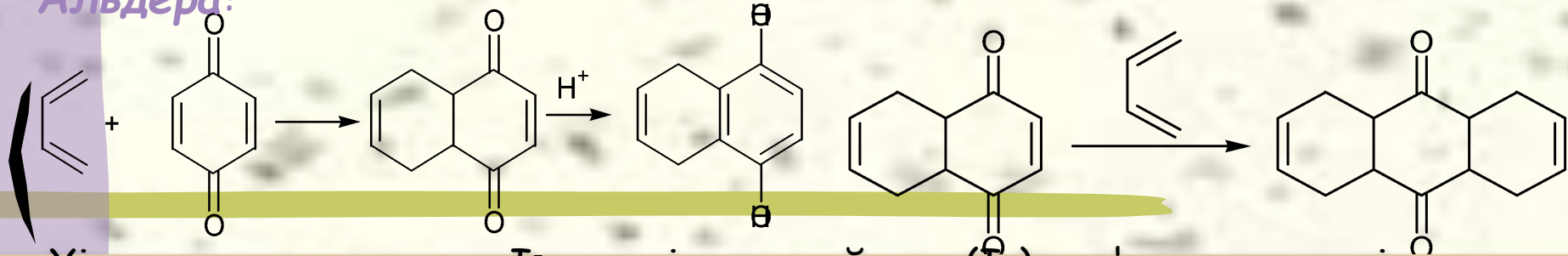
Наприклад, приєднання хлористого водню до бензохінону з утворенням хлорогідрохінону.



За цим способом також синтезують ДДХ. Спочатку вводять нітрогрупи - CN, потім - Hlg. Це реакції хінонового ядра за рахунок йонних приєднань.

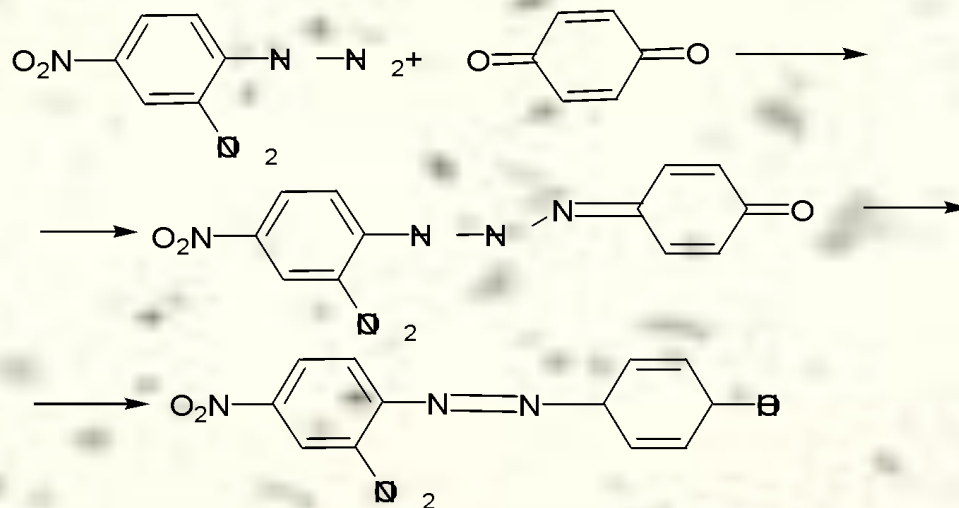
Також хінон вступає в реакцію *Дільса-Альдера*:

Альдера:

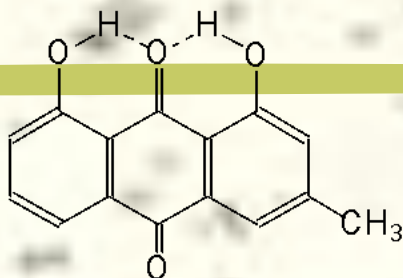


Хінони окислюються I^- до вільного йоду (I_2), з'являється фіолетово-коричнє забарвлення при розчиненні досліджуємої сполуки в HI . Ця реакція використовується, як якісна реакція на хінони, але вона неспецифічна - утворюються інші продукти.

Як прості кетони, хінони реагують з 2,4-динітрофенілгідразином. Однак продуктом реакції не завжди є гідрозон.



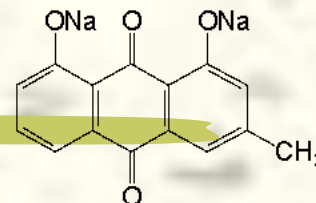
Якісні реакції на антраценпохідні



Хризофанол
(жовтого кольору)



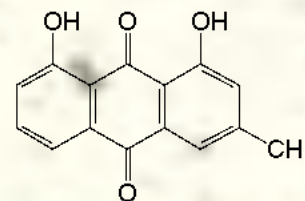
реагує



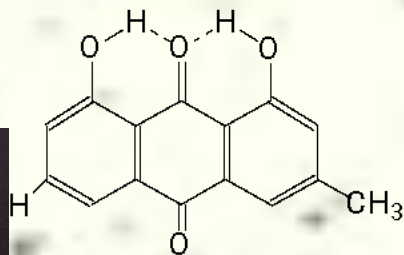
червоного кольору



не
реагує



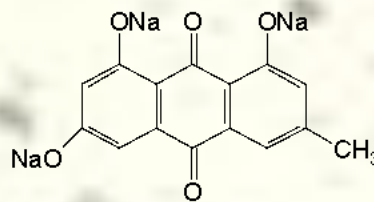
жовтого кольору



Емодин
(жовтого кольору)



реагує



червоного кольору



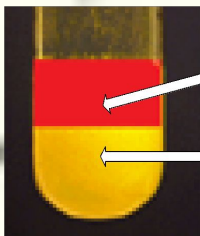
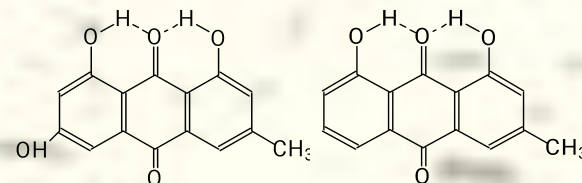
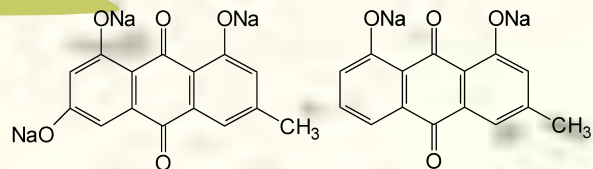
реагує

червоного кольору



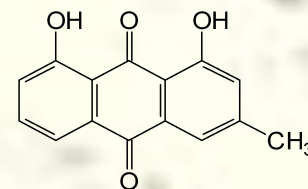
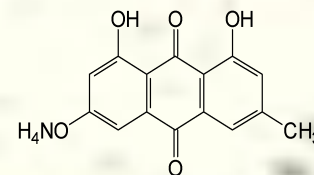
Якісна реакція с лугом у модифікації Борнтредера

- 1) екстракція антраценопохідних спиртовим розчином лугу;
- 2) руйнування фенолятів хлоридною кислотою;
- 3) екстракція агліконів ефіром;
- 4) додавання водного розчину амоніаку до ефірного екстракту.

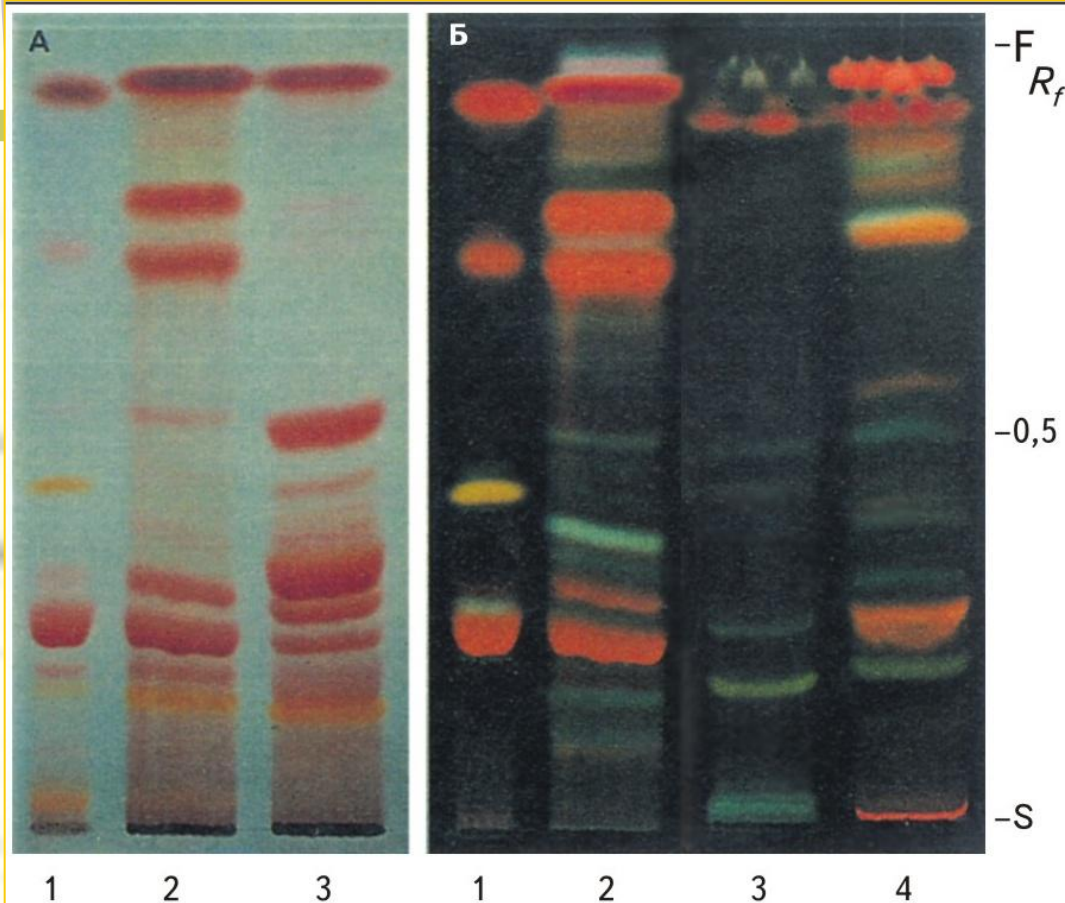


Аміачний шар:
β-оксипохідні антрахінону

Органічний шар:
α-оксипохідні антрахінону



Хроматографічний аналіз похідних антрацену



Условия хроматографии:

адсорбент 60 F₂₅₄;

система растворителей:

этилацетат—метанол—вода
(100:13,5:10);

проявляющий реактив:

5 %-ный спиртовой раствор
натрия гидроксида, визуаль-
ный анализ

А — в видимом свете,

Б — в УФ 365 нм

Рис. 1. Хроматограмма метанольных экстрактов коры крушины ломкой и жостера слабительного: 1 — смесь стандартных образцов глюкофрангулина А ($R_f = 0,25$), алоина ($R_f = 0,45$), франгулина А ($R_f = 0,75$) и франгула-эмодин (фронт); 2 — экстракт коры крушины ломкой, 3 — экстракт плодов крушины ломкой, 4 — экстракт плодов жостера слабительного

4. Застосування

Фармакологічна активність похідних антрацену



т, проносна

т, нефролітична

т, спазмолітична

т, діуретична

т, протизапальна

т, противірусна

т, протимікозна

т, протипухлинна

т, антидепресивна

т, інгібуюча і стимулююча дія на активність ферментів

т, беруть участь в окислювально-відновних процесах

Кора крушини - *Cortex Frangulae*

Крушина вільховидна (Крушина ламка) -

Frangula alnus (*Rhamnus frangula*)

Жостерові - *Rhamnaceae*

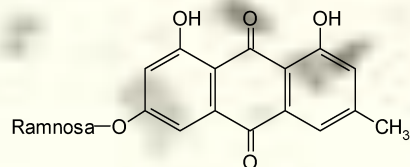
Діючі речовини

└ глюкофрангуліни А і Б,

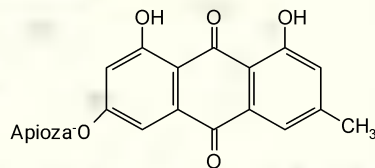
└ франгуліни А і Б,

└ дубильні речовини

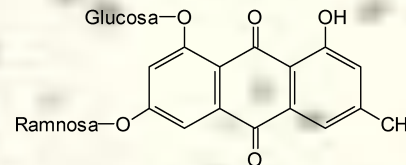
└ органічні кислоти



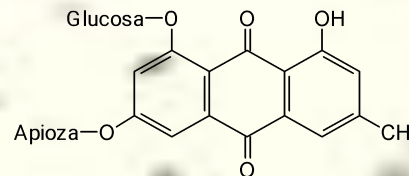
Франгулін А



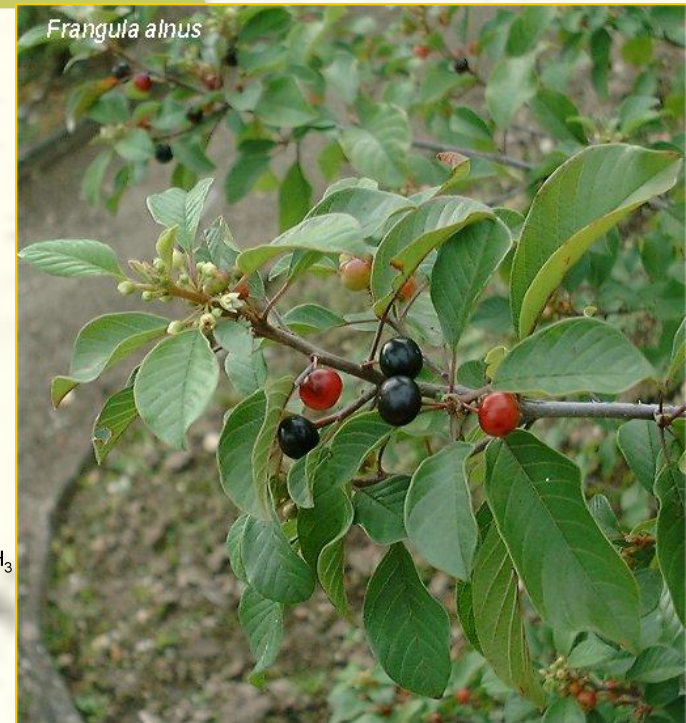
Франгулін Б



Глюкофрангулін А



Глюкофрангулін Б



Фармакологічна дія

Сироп, сухий та рідкий екстракти, чай послаблюючий,

збір шлунковий, «Рамніл» – проносна

Препарати «Вікалін», «Вікаір» – антацидна

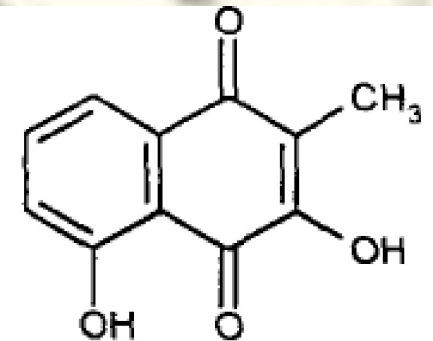
Росичка круглолиста - *Drosera rotundifolia* L.

Родина Росичкові—*Droseraceae*

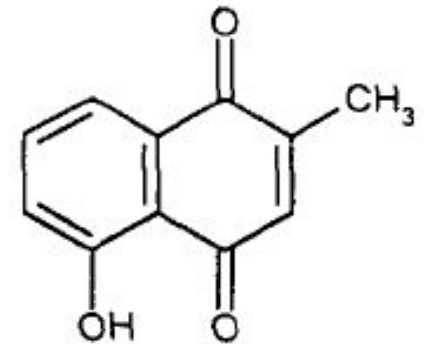
Росте на Поліссі і в північній частині Лісостепу, в Карпатах на торфових сфагнових болотах.



ТРАВА РОСИЧКИ —
HERBA DROSERAE



Дрозерон

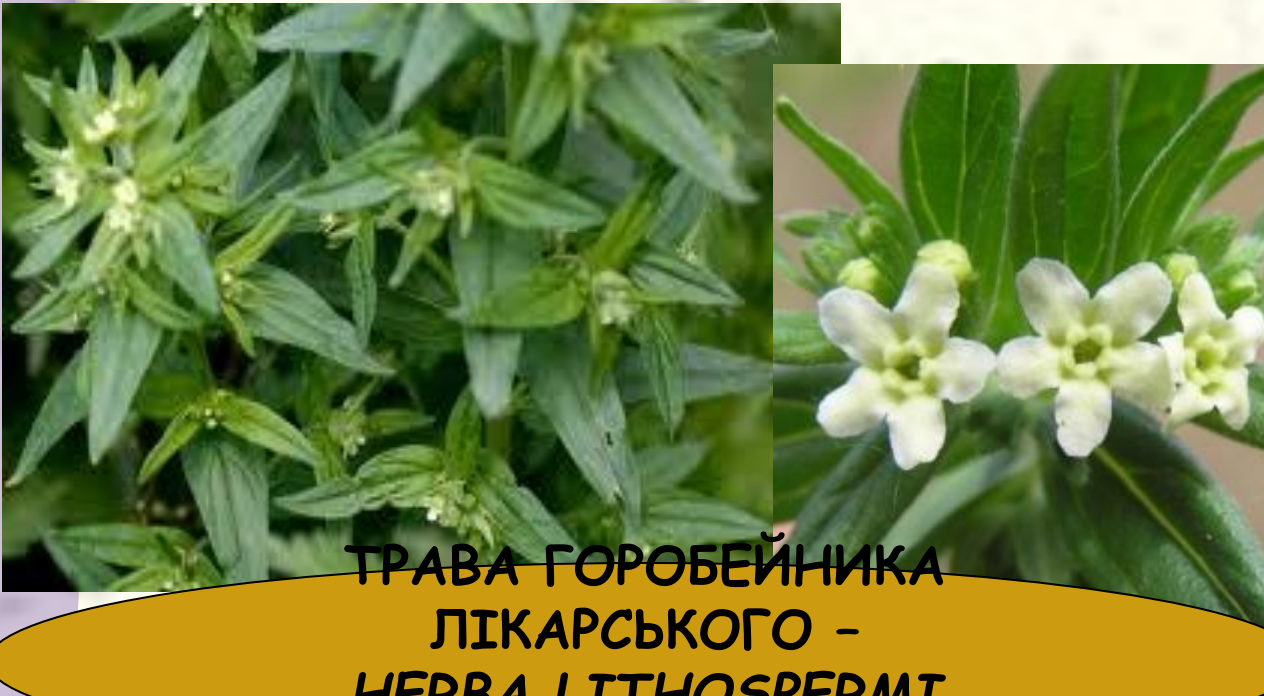


Плюмбагон

Фармакологічна дія: Антибактеріальний засіб проти стрептококів, стафілококів, збудників туберкульозу, ефективний протиспастичний та відхаркувальний засіб при застуді; «Евкабол» при кашлі.

Горобейник лікарський - *Lithospermum officinale* L.
Родина шорстколистих - *Boraginaceae*.

Росте по всій території України на сухих відкритих місцях, на узліссях, по чагарниках і як бур'ян на полях, біля доріг.



Шиконін

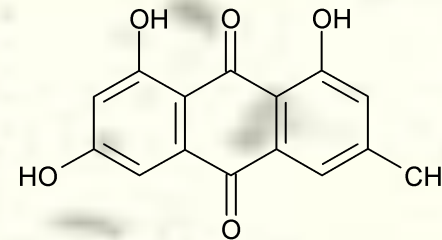
**ТРАВА ГОРОБЕЙНИКА
ЛІКАРСЬКОГО -
HERBA LITHOSPERMI
OFFICINALIS**

Фармакологічна дія: в народній медицині вважається антисептичним, протизапальним, жовчогінним і тонізуючим засобом.

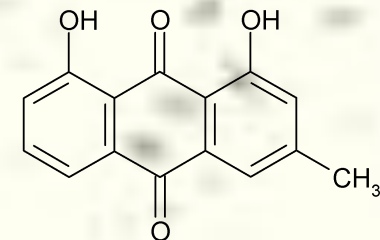
Плоди жостеру - *Fructus Rhamni catharticae*
Жостір проносний (крушина проносна) -
Rhamnus cathartica
Жостерові - *Rhamnaceae*

Діючі речовини

- окислені антраглікозиди:
франгулаемодин, хризофанол
рамнокатарнін (глюкофрангулін)
рамноксантин (франгулін)
- відновлені антраглікозиди:
жостерин
- флавоноїди:
кверцетин, кемпферол
рамнетін, рамноцитрин
- пектинові речовини
- органічні кислоти



Емодин



Хризофанол

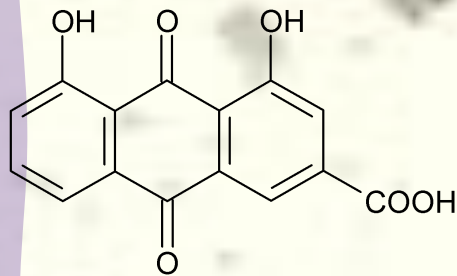
Фармакологічна дія

Відвар, у складі зборів та чаїв – **проносна**

Корені ревеню - *Radices Rhei*
Ревінь тангутський - *Rheum palmatum*
Гречкові - *Polygonaceae*

Діючі речовини

- антраценпохідні - близько 3%:
хризофанол, фісціон, реїн та їх глікозиди;
- дубильні речовини – близько 12%
- смоли
- полісахариди



Реїн



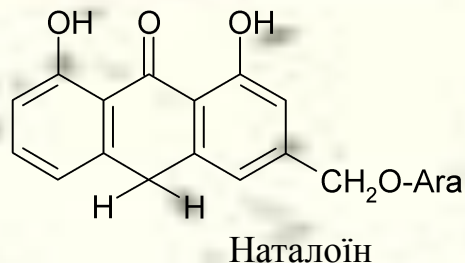
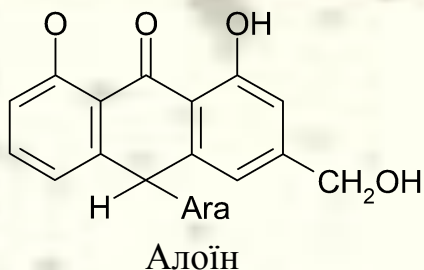
Фармакологічна дія

Порошок, таблетки ревеню, екстракт ревеню сухий – послаблююча або в'язуча залежно від дози

Листя алое свіже - *Folia Aloes arborescentis recens*
Алоэ деревовидне - *Aloe arborescens*
Лілійні - *Liliaceae*

Діючі речовини

- алое-емодин – до 1,66%
- алоїн (С-глікозид): алое-емодинантрон і арабіноза
- наталоїн: глікозид антроні і арабінози
- гіркі і смолисті речовини
- ферменти, амінокислоти
- полісахариди, вітаміни
- органічні і жирні кислоти



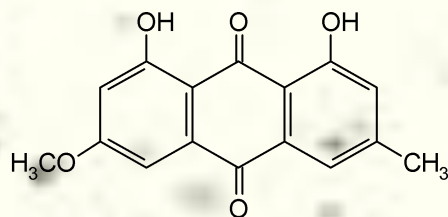
Фармакологічна дія

Препарати біогенних стимуляторів Екстракт алое рідкий для ін'єкцій, Екстракт алое рідкий, таблетки алое – **імуномодулююча, протизапальна, антисептична**; лінімент алое - **репаративна**; сік алое – **послаблююча, протизапальна**; препарат «Алором» - **протизапальна, антисептична, анальгетична**

Корені щавлю кінського - *Radices Rumicis*
Щавель кінський - *Rumex confertus*
Гречкові - *Polygonaceae*

Діючі речовини

- антраценпохідні: хризофанол, емодин, алое-емодин, фісціон, арабінозид емодину
- дубильні речовини
- флавоноїди
- похідні оксинафталіну
- органічні кислоти: щавлева кислота та її солі тощо
- смоли
- вітамін К
- ефірні олії



Фісціон

Фармакологічна дія

Відвар і порошок - послаблююча або в'язуча залежно від дози



Листя сени (касїї) - *Folia Sennae*

Плоди сени - *Fructus Sennae*

Сена гостролиста - *Senna (Cassia) acutifolia*

Сена вузьколиста - *Cassia angustifolia*

Бобові - *Fabaceae*

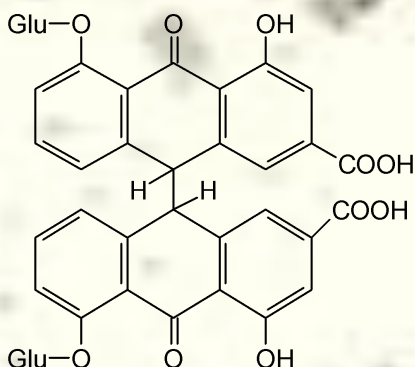
Діючі речовини

т димери антраона – сенозиди А, В, С, D

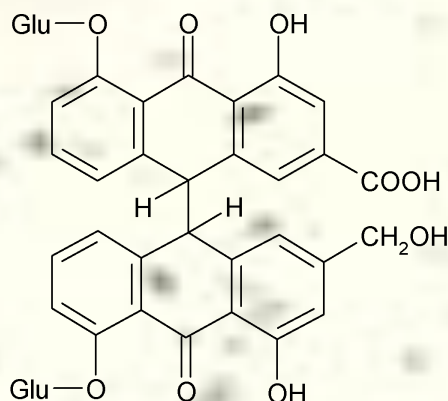
т моноглікозиди: глюкореїн, глюкоалое-емодін

т флавоноли: кемпферол, ізорамнетин та їх глікозиди,

т смолисті речовини



Сенозиди А і В



Сенозиди С і D

Фармакологічна дія

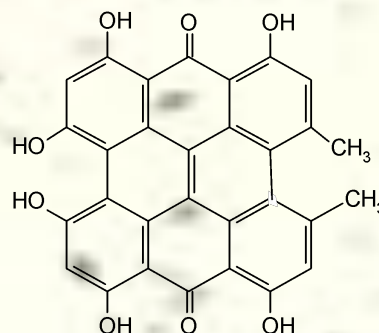
Чай послаблюючий, чай протигемороїдальний, екстракт в таблетках, «Сенадексин», «Глаксена», «Сенаде», «Регулакс», «Кафіол» – послаблююча



Трава звіробою - *Herba Hyperici* Звіробій звичайний - *Hypericum perforatum* Клузієві (Звіробійні) - *Clusiaceae* (*Hypericaceae*)

Діючі речовини

- т Антраценпохідні конденсовані:
гіперинин, псевдогіперинин,
похідні діантранолу,
- т флавоноїди: рутин, кверцетин, мірицетин,
лейкоантоціанідини, антоціани
- т біфлавоноїди: аментофлавіон (біапигенін)
- т ксантони
- т дубильні речовини
- т ефірні олії



Гіперинин



Фармакологічна дія

“Настоянка звіробою” – антимікробна, протизапальна і в’яжуча в стоматології;
«Депрім» антидепресантна, “Гіфларін” – гіпоазотемічна та діуретична;
“Новоіманін” – антимікробна при абсцесах, флегмонах, інфікованих ранах; чай,
збори різної фармакологічної дії

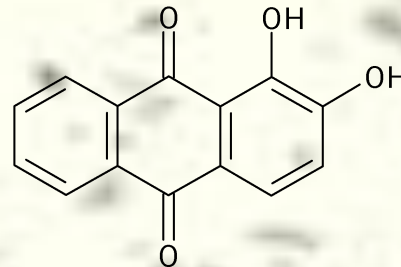
Кореневища і корені марени красильної- *Rhizomata et radices Rubiae*

Марена красильна- *Rubia tinctorum*

Маренові - *Rubiaceae*

Діючі речовини

- алізарин та його біозид:
рубритринова кислота
- луцидин та його біозид:
луцидинпримверозид
- рубіадин та його біозид:
рубіадинпримверозид
- пурпурин-3-карбонова кислота,
- пурпурин, ксантопурпурин
- метилові ефіри алізарину
- вуглеводи
- жирні кислоти



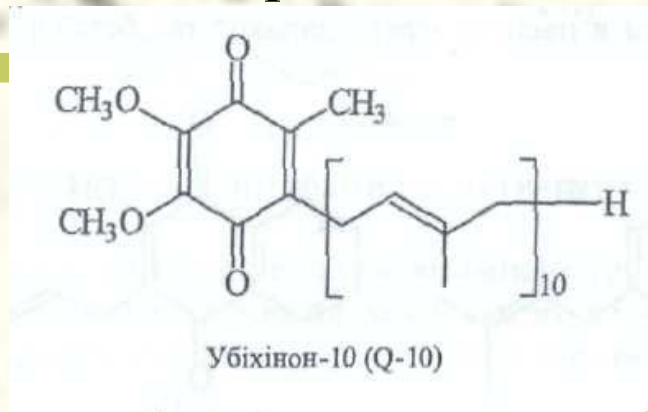
Алізарин



Фармакологічна дія

Порошок, екстракт сухий, «Цистенал», «Марелін» - літолітична, спазмолітична, сечогінна

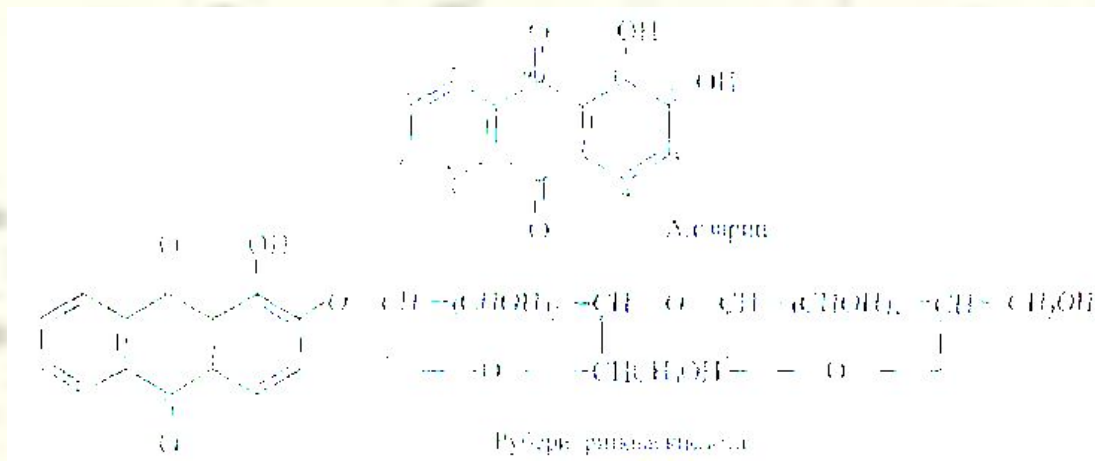
До природних барвників належать також похідні бензохінону з вітамінною активністю — **убіхінони** (вітаміни Q), які є кристалічними речовинами оранжевого забарвлення:



Значну групу природних пігментів складають сполуки нафтохінонового ряду. Так, із тропічного чагарника *Lawsonia inermis* (хни), що росте в Єгипті, або *L. alba* (Індія), виділений жовтий пігмент **лаусон** (2-гідрокси-1,4-нафтохінон). Зазначимо, що пасти на основі листя хни здавна використовували для фарбування волосся у червоний колір. Ізомерний лаусону жовто-брунатний **юглон** (5-гідрокси-1,4-нафтохінон) з т. топ. 155°C міститься в шкірці незрілих грецьких горіхів *Juglans regia*.

Найбільшу групу природних барвників хіноїдної будови утворюють *антрахінонові* (більше ніж 200), що були виявлені в коренях рослин, лишай, комах, морських тваринах класу голкошкірих (морських ліліях) тощо. Антрахінонові барвники в природних джерелах існують у вигляді складних сумішей. Так, у коренях наперстянки виявлено близько 25 сполук антрахінонової структури, в коренях фарбувальної марени — 19. За хімічною будовою вони є здебільшого гідроксипохідними антрахінону, що містять також метильні, карбоксильні та інші групи.

Так, здавна відомий *алізарин* (1,2-дигідроксиантрахінон) жовто-червоного кольору у вигляді руберитринової кислоти, міститься у коренях марени *Rubia tinctorum* та інших видів *Rubia*. Руберитринова кислота є глікозидом, у якому аглікон (алізарин) в положенні С2 сполучений з дисахаридом на основі D-глюкози і D-ксилози:

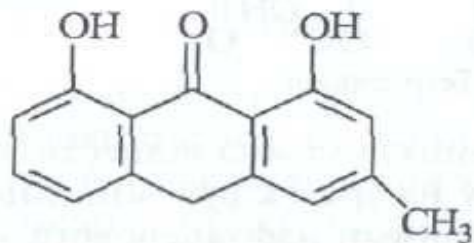


При гідролізі руберитринової кислоти в кислому середовищі або під дією ензимів утворюються алізарин і відповідні моносахариди.

Алізарин вважається протравним барвником. У присутності ацетатів алюмінію, заліза (III), хрому (III) він утворює з іонами металів нерозчинні комплексні сполуки яскраво-червоного, темно-фіолетового та зеленого кольору відповідно.

Окрім того, у коренях марени міститься також здавна відомий барвник **пурпурин** (1,2,4-тригідроксіантрахінон) червоного кольору, який застосовується і досі в аналітичній хімії для кількісного визначення *бору* та аніонів *флуору*.

Подібні за будовою до антрахінонових барвників є **антрони** (9H-антраценони) — монокарбонільні похідні антрацену, що містяться у деревині. Наприклад, барвник **хризоробін** (1,8-дигідрокси-3-метил-9-антрон) — кристалічна речовина жовтого кольору з т. топ. 203,5-204°C, виявлена у деревині бразильської *Andira araroba*. Інший барвник **емодіантрон** (1,6,8-тригідрокси-3-метил-9-антрон) — жовта кристалічна речовина з т. топ. 250-258°C міститься у деревині *Rhamnus dahurica*.



Хризоробін

ЛІТЕРАТУРА

1. Травень В.Ф. Органическая химия / Валерий Федорович Травень. – К.: Либідь, 2008. – 727 с.
2. Черных В.П. Органическая химия. / Черных В.П., Зименковский Б. С., Гриценко И.С. Харьков: Основа, 1998. – 324 с
3. Тюкавкина Н.А. Органическая химия / Нина Александровна Тюкавкина – М.: Высшая школа, 2008. – 592 с.
4. Обушак М.Д., Біла Є.Є. Органічна хімія. Частина 1. Львів, 2004. – 204 с.
5. Домбровський А.В. Органічна хімія / Андрій Володимирович Домбровський – К.: Вища школа, 1991. – 504 с.