

Алкалоиды



Алкалоиды (от лат. *alkali* — щелочь и греч. εἶδος - подобный) - группа азотсодержащих органических соединений природного происхождения (чаще всего растительного), преимущественно гетероциклических, большинство из которых обладает свойствами слабого основания; к ним также причисляются некоторые биогенетически связанные с основными алкалоидами нейтральные и даже слабокислотные соединения. Аминокислоты, нуклеотиды, аминсахара и их полимеры к алкалоидам не относятся. Иногда алкалоидами называются и синтетические соединения аналогичного строения. Помимо углерода, водорода и азота в молекулы алкалоидов могут входить атомы серы, реже — хлора, брома или фосфора. Многие алкалоиды обладают выраженной физиологической активностью. К алкалоидам относятся, например, такие вещества, как морфин, кофеин, кокаин, стрихнин, хинин и никотин.

Название «алкалоиды»

Название «алкалоиды» (нем. Alkaloide) введено в 1819 году немецким аптекарем Карлом Мейсснером и образовано от позднелат. *alkali* — «щёлочь» (который, в свою очередь, происходит от арабского *al qalja* — «пепел растений») и др.-греч. εἶδος — «похожий», «вид». В широкое употребление термин вошёл только после публикации обзорной статьи О. Якобсена в химическом словаре Альберта Ладенбурга.

Название отдельных алкалоидов

Единого метода назначения алкалоидам тривиальных названий не существует. Во многих случаях алкалоидам присваивают названия, образуя индивидуальные названия алкалоидов присоединением суффикса «-ин» к видовым или родовым названиям алкалоидоносов. Например, атропин выделен из растения Белладонна (*Atropa belladonna* L.), стрихнин получен из рвотных орешков — семян дерева Чилибуха (*Strychnos nux-vomica* L.). При выделении нескольких алкалоидов из одного растения вместо суффикса «-ин» часто используются суффиксы «-идин», «-анин», «-алин», «-инин» и т. п. Такая практика привела к тому, что существует, например, не менее 86 алкалоидов, содержащих в названии корень «вин» (выделены из барвинка, лат. *Vinca*).

История

Растения, содержащие алкалоиды, использовались человеком с древнейших времён как в лечебных, так и в рекреационных целях. Экстракты растений, содержащие ядовитые алкалоиды, такие как аконитин и тубокурарин, использовались в древности для изготовления отравленных стрел.



Фридрих Сертурнер, немецкий аптекарь,

впервые выделивший морфин из опиума

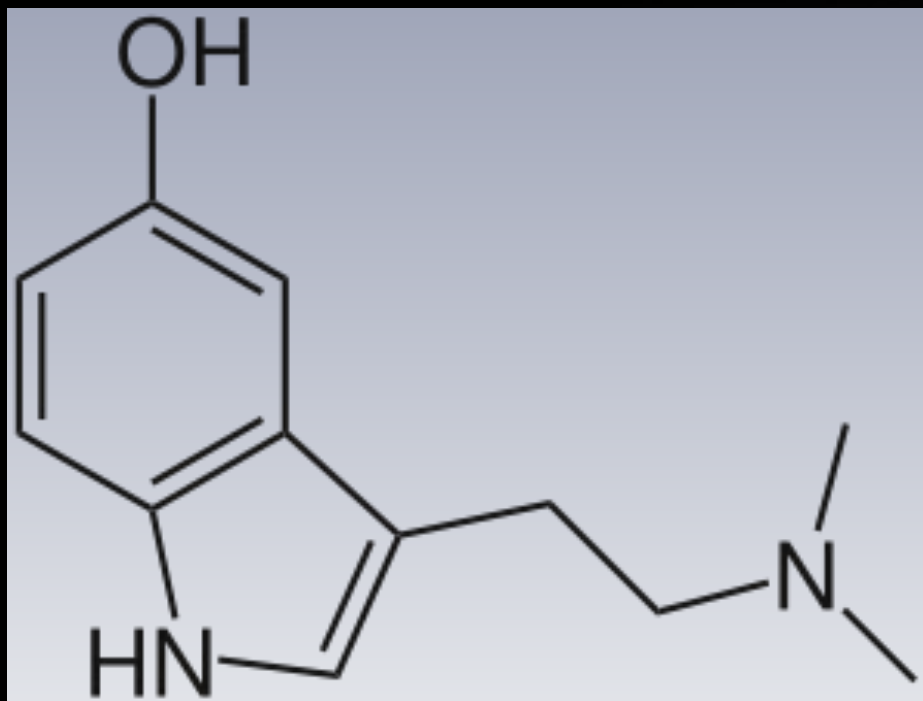
Классификация

По сравнению с большинством других классов природных соединений класс алкалоидов отличается большим структурным многообразием. Единой классификации алкалоидов не существует.

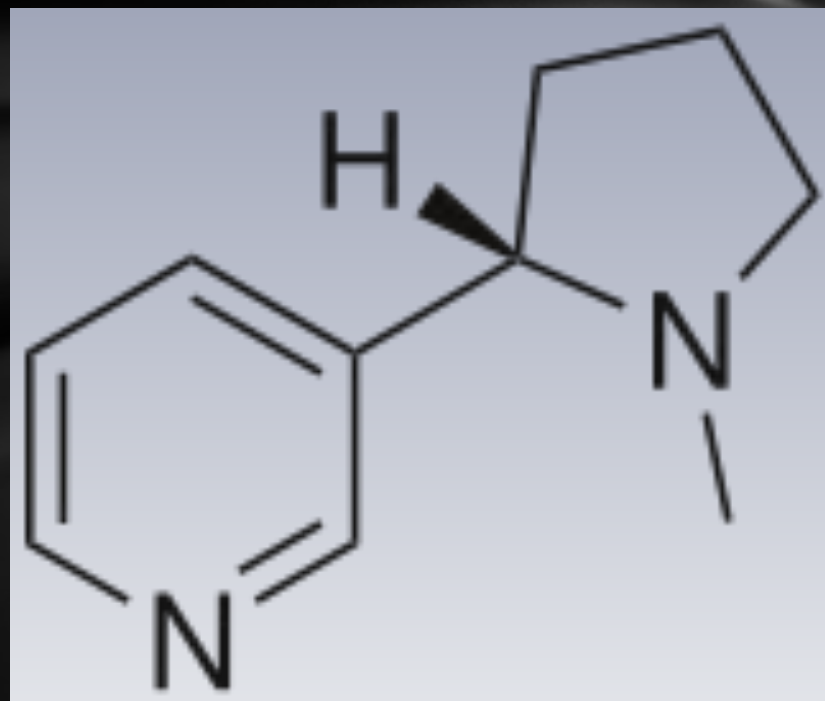
Исторически первые классификации алкалоидов объединяли алкалоиды в группы по признаку происхождения из общего природного источника, например, из растений одного рода. Это было оправдано недостаточностью знаний о химическом строении алкалоидов. В настоящее время такая классификация считается во многом устаревшей.

Более современные классификации используют объединение алкалоидов в классы по признаку сходства строения углеродного скелета (индольные, изохинолиновые, пиридиновые алкалоиды и т. п.) или по биогенетическим предшественникам (орнитин, лизин, тирозин, триптофан и т. п.). Однако при использовании таких схем также приходится идти на компромиссы в пограничных случаях: так, никотин содержит как пиридиновое ядро, происходящее от никотиновой кислоты, так и пирролидиновое ядро от орнитина, и поэтому может быть отнесён к обоим классам.

Буфотенин, яд жаб, содержит индольное ядро и синтезируется в живых организмах из аминокислоты триптофана

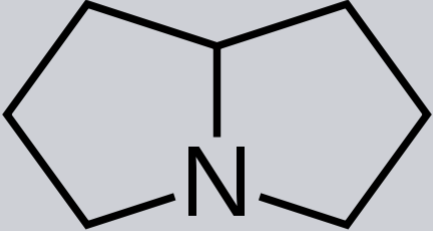
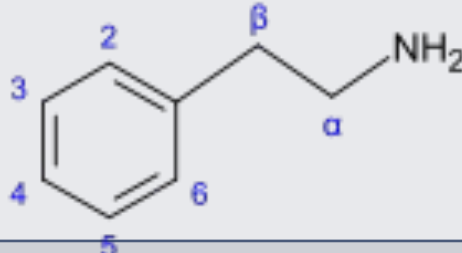
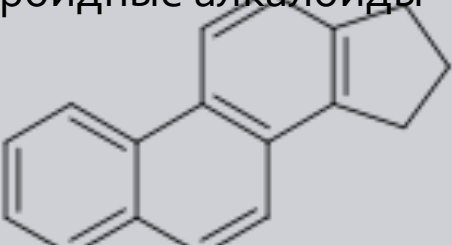


Молекула никотина включает в себя как пиридиновый цикл (слева), так и пирролидиновый (справа)



Алкалоиды часто делят на следующие большие группы

- ❖ Алкалоиды с атомом азота в гетероцикле, биогенетическими предшественниками которых являются аминокислоты.
- ❖ Алкалоиды с атомом азота в боковой цепи, биогенетическими предшественниками которых являются аминокислоты.
- ❖ Полиаминные алкалоиды
- ❖ Пептидные (циклопептидные) алкалоиды.
- ❖ Псевдоалкалоиды

Класс	Основные группы	Представители
<p>Производные пирролизидина</p> 	<p>Неэфирные</p> <p>Сложные эфиры монокарбоновых кислот</p> <p>Макроциклические диэфиры</p>	<p>Ретронецин, гелиотридин, лабурнин</p> <p>Индицин, линделофин, Саррацин</p> <p>Платифиллин, триходесмин</p>
<p>Производные β-фенилэтиламина</p> 		<p>Тирамин, горденин, эфедрин, псевдоэфедрин, мескалин, катинон, катехоламины (адреналин, норадреналин, дофамин)</p>
<p>Стероидные алкалоиды</p> 		<p>Соласодин, соланидин, вералкамин</p>

Свойства

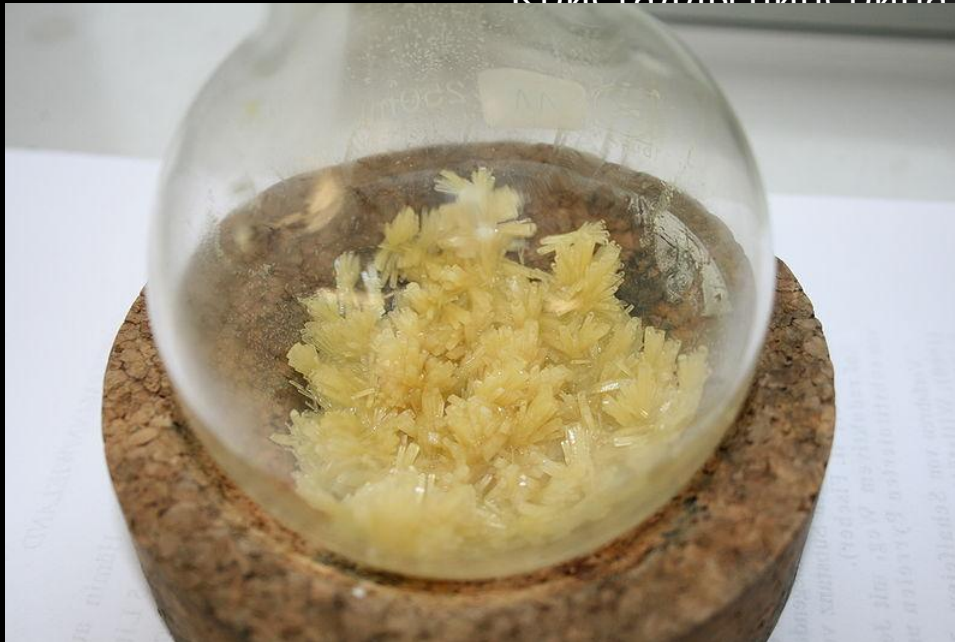
Алкалоиды, молекулы которых содержат атомы кислорода (что справедливо для подавляющего большинства алкалоидов) при стандартных условиях, как правило, представляют собой бесцветные кристаллы. Алкалоиды, молекулы которых не содержат атомов кислорода, чаще всего являются летучими бесцветными маслянистыми жидкостями (как никотин или кониин). Некоторые алкалоиды не являются бесцветными: так, берберин жёлтый, сангвинарин оранжевый.

Большинство алкалоидов обладает свойствами слабых оснований, но некоторые из них амфотерны (как теобромин и теофиллин).

Извлечение

Ввиду большого структурного разнообразия алкалоидов не существует единого метода выделения их из природного сырья. Большинство методов основаны на использовании того факта, что основания алкалоидов, как правило, хорошо растворимы в органических растворителях и плохо растворимы в воде, а соли — наоборот.

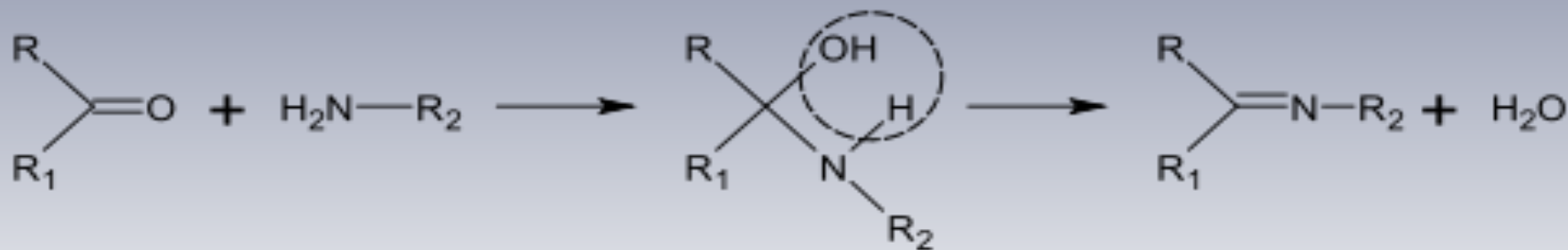
Кристаллы пиперина, извлечённого из чёрного перца



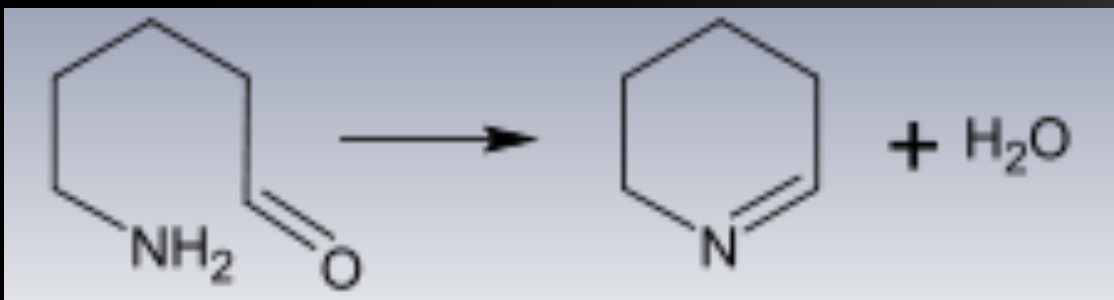
Биосинтез

Образование оснований Шиффа

Основания Шиффа могут быть получены в результате реакции аминов с кетонами или альдегидами. Данная реакция является распространённым способом формирования C=N связи.

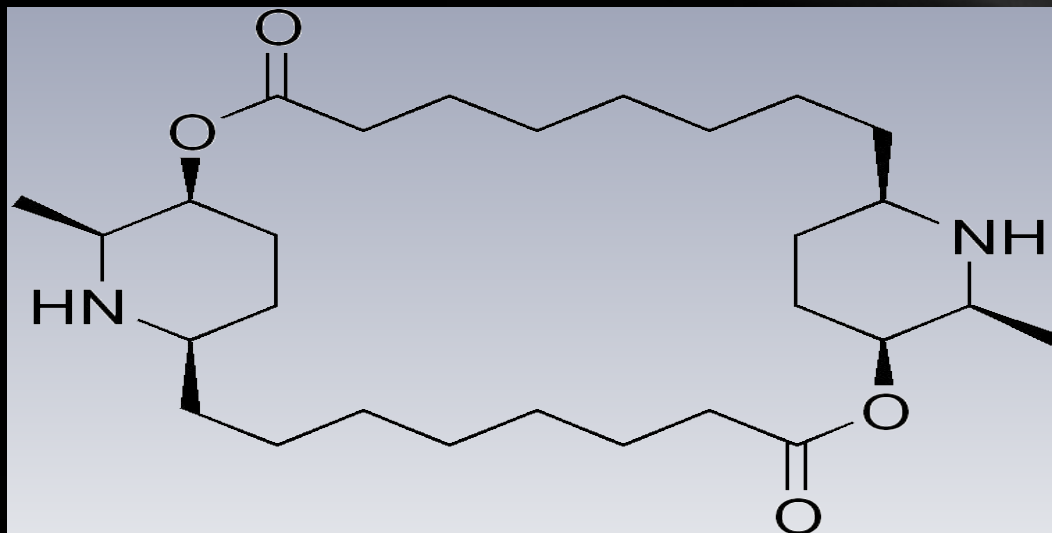


При биосинтезе алкалоидов реакция образования основания может проходить также внутримолекулярно[157]. Примером может являться реакция образования Δ^1 -пиперидеина, происходящая при синтезе пиперидинового цикла.

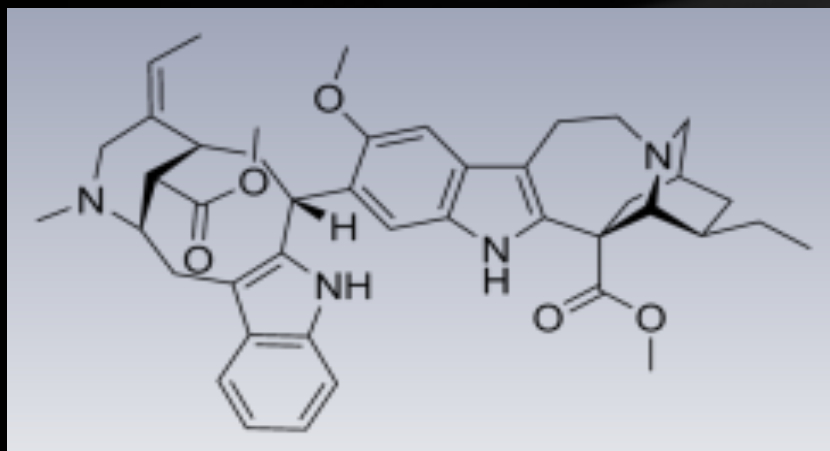


Димерные алкалоиды

Карпаин



Воакамин



Биологическая роль

Большинство известных функций алкалоидов относятся к защите растений от внешних воздействий. Так, например, апорфиновый алкалоид лириоденин, вырабатываемый лириодендром тюльпановым, защищает растение от паразитических грибов. Кроме того, содержание алкалоидов в растении препятствует их поеданию насекомыми и растительноядными хордовыми, хотя животные, в свою очередь, выработали способы противодействия токсичному действию алкалоидов; некоторые из них даже используют алкалоиды в собственном метаболизме.

Применение в медицине

Медицинское применение растений-алкалоидоносов имеет давнюю историю. В XIX веке, когда первые алкалоиды были получены в чистом виде, они сразу нашли своё применение в клинической практике в качестве лекарственного средства. Многие алкалоиды до сих пор применяются в медицине (чаще в виде солей), например: Аймалин-антиаритмическое; Кодеин-противокашлевое средство; Винкамин-сосудорасширяющее, антигипертензивное; Эргоалкалоиды-симпатомиметическое, сосудорасширяющее, антигипертензивное действие.

Многие синтетические и полусинтетические препараты являются структурными модификациями алкалоидов, разработанными с целью усилить или изменить основное действие препарата и ослабить нежелательные побочные эффекты. Так, например, налоксон, антагонист опиоидных рецепторов, является производным содержащегося в опиуме алкалоида тебаина

Спасибо за внимание)