

Л-5Б. Природные биоактивные соединения (БИС)

Вопросы

1. Углеводы. Биополимеры
 - 1.1. Гликозиды
 - 1.2. Крахмал, клетчатка
2. Аминокислоты. Биополимеры
 - 2.1. Аминокислоты
 - 2.2. Белки
3. Нуклеиновые кислоты. Биополимеры
 - 3.1. Нуклеиновые кислоты
 - 3.2. ДНК. РНК
 - 3.3. Ферменты. Коферменты
4. Прочие БИС

Литература

1. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: Учебник для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. — М: Дрофа, 2004. — 544 с.
2. Петров, А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Вальян, А.Т. Троценко. // Под ред. Стадничука М.Д. — 5-е изд., перераб. и доп. — СПб.: "Иван Федоров", 2002. — 624 с.
3. Травень, В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т. / В. Ф. Травень. - М: ИКЦ «Академкнига», 2004. - Т. 1. - 2004. - 727 с.; 2006. - Т. 2. - 2006. - 582 с.
4. Дрюк, В. Г. Курс органической химии / В.Г. Дрюк, М.С. Малиновский.— К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987.— 400 с.

1. Углеводы. Биополимеры

Природные органические полимеры (биополимеры) составляют основу всех животных и растительных организмов.

В растительном мире широко распространены полисахариды (целлюлоза, крахмал и т.п.) и полиизопрены (натуральный каучук, гуттаперча, фрагменты липидов и т.п.).

Гликозиды — органические соединения, молекулы которых состоят из двух частей:

- углеводного (пиранозидного или фуранозидного) остатка;
- не углеводного фрагмента (т. н. агликона).

В качестве гликозидов в более общем смысле могут рассматриваться и углеводы, состоящие из двух или более моносахаридных остатков.

Гликозиды представляют собой обширную группу органических веществ в растительном (реже в животном) мире.

1.1 Гликозиды

При кислотном При кислотном, щелочном При кислотном, щелочном, ферментативном гидролизе они расщепляются на два или несколько компонентов — агликон и углевод (или несколько углеводов).

Многие из гликозидов токсичны Многие из гликозидов токсичны или обладают сильным физиологическим действием, например, гликозиды наперстянки Многие из гликозидов токсичны или обладают сильным физиологическим действием,

Свое название гликозиды получили от греческих слов *glykys* — сладкий и *eidos* — вид, поскольку они при гидролизе распадаются на сахаристую и не сахаристую компоненты. В состав гликозидов входят углерод, водород, кислород, реже азот (амигдалин) и только некоторые содержат серу (синальбин, мирозин).

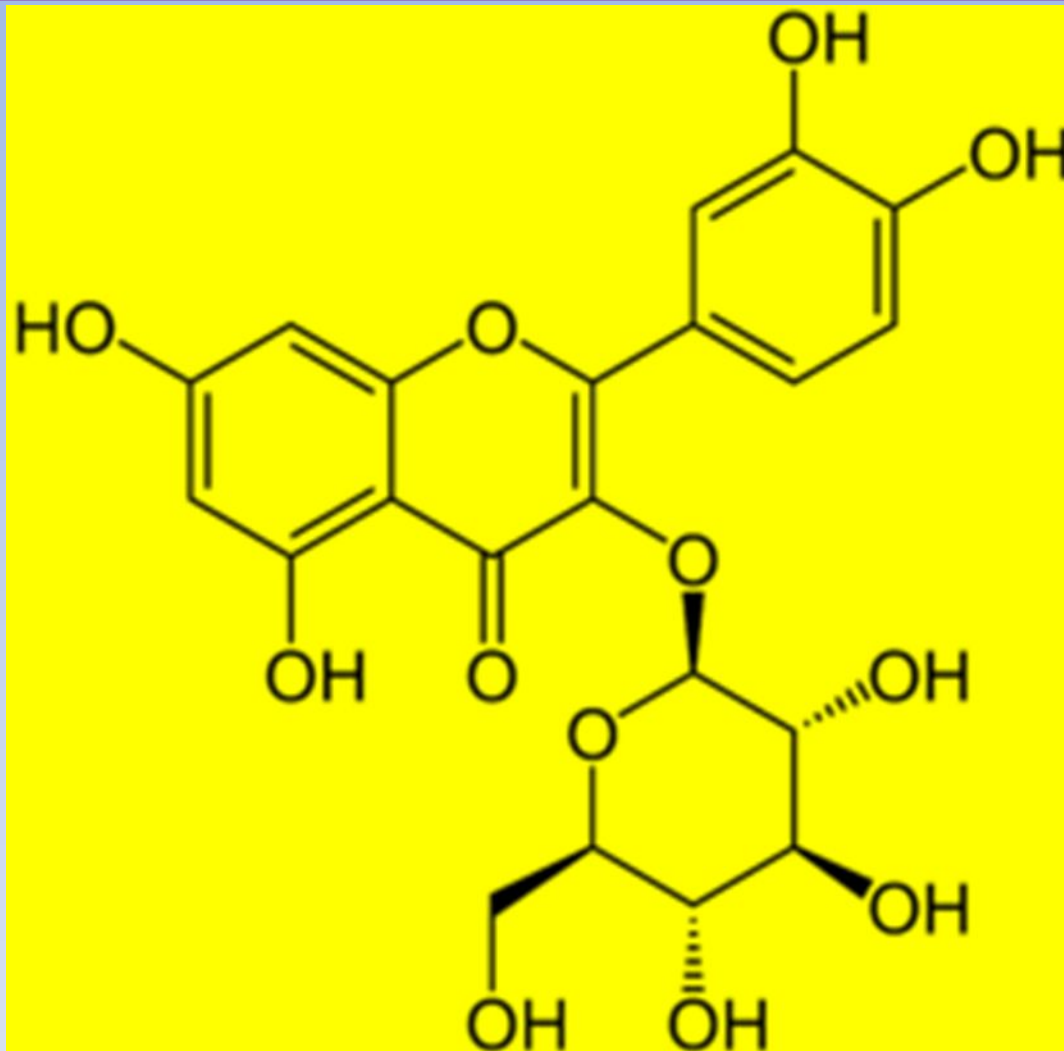
1.1. Гликозиды

Гликозиды в чистом виде представляют собой нелетучие твёрдые вещества, в большинстве случаев кристаллического строения. Они хорошо растворяются в воде и спирте и обычно имеют горький вкус.

Химически гликозиды являются соединениями некоторых видов сахаров, чаще виноградного (глюкозы), со спиртами, кислотами, красящими и дубильными веществами и др.

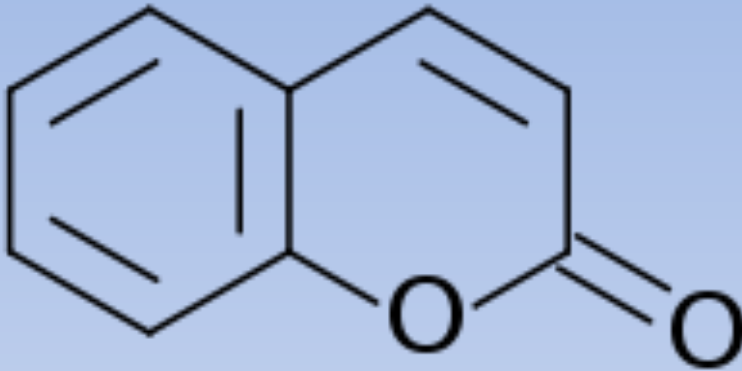
Многие гликозиды так же, как и алкалоиды, сильно ядовиты. Для лечебных целей они применяются в очень небольших дозах.

1.1. Гликозиды

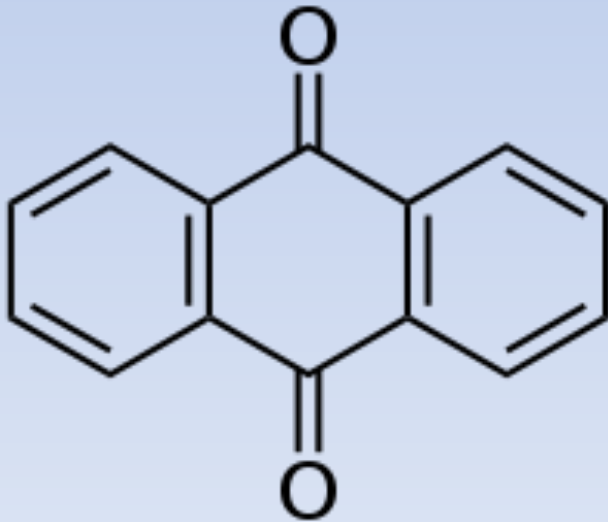


Гликозид кверцетина

1.1. Гликозиды



Кумарин



Антрахинон.

Гликозиды эти широко распространены в природе, к ним относятся, к примеру, **1.1. Гликозиды**

гликозид, **скиммин** гликозиды группы кумарина. Гликозиды эти широко распространены в природе; к ним относятся, к примеру, кумариновый гликозид, **скиммин**, **эскулин** гликозиды группы кумарина. Гликозиды эти широко распространены в природе; к ним относятся, к примеру, кумариновый гликозид, **скиммин**, **эскулин**, **дафнин** гликозиды группы кумарина. Гликозиды эти широко распространены в природе; к ним относятся, к примеру, кумариновый гликозид, **скиммин**, **эскулин**, **дафнин**, **фраксин**. Все они при гидролизе распадаются на кумарин и сахар;

- **оксиантрахиноновые гликозиды** — широко распространены в природе; они большей частью окрашены в красный или жёлтый цвета. К ним относятся многие слабительные, например **ревень** - оксиантрахиноновые гликозиды — широко распространены в природе; они большей частью окрашены в красный или жёлтый цвета. К ним относятся многие слабительные, например **ревень**, **сенна** - оксиантрахиноновые гликозиды — широко распространены в природе; они большей частью окрашены в красный или жёлтый цвета. К ним относятся многие слабительные,

1.1. Гликозиды

- Антрахинон - гликосинапиды гликосинапиды — гликозиды, содержащие серу. большей частью они встречаются среди крестоцветных. При гидролизе они при участии фермента мирозина образуют горчичное (эфирное) масло;
- сердечные гликозиды, содержащие в агликоне пергидро-циклопентано-фенантроновую структуру и характерный для данных гликозидов пятичленный (лактонный) цикл, наряду с ангулярной метильной или альдегидной группой при C10.
- цереброзиды- цереброзиды, получаемые из мозгов животных; они являются d-галактозидами сфингозина;
- фитостеролины- фитостеролины — являющиеся гликозидами стеринов (они широко распространены в природе, но мало исследованы).

1.1. Гликозиды

Согласно другой классификации, в зависимости от природы атомов, формирующих связь с агликоном, различают:

О-гликозиды: $-\text{O}-\text{NH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$

С-гликозиды: $-\text{C}-\text{NH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$

Н-гликозиды: $-\text{N}-\text{NH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$

S-гликозиды: $-\text{S}-\text{NH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$

В зависимости от химической природы агликона *лекарственные О-гликозиды* делятся на группы:

Цианогенные гликозиды

Сердечные гликозиды

Сапонины (тритерпеновые и стероидные соединения)

Антрагликозиды Антрагликозиды (антрацен)

Гликозиды-горечи

листья (панкреатин), адонитоксин и диамарин (из
травы [адониса](#)), ¹ конваллотоксин и конвалламарин
(из травы ландыша), строфантин (из семян
строфанта).

Из растений с гликозидами слабительного действия
наибольшее значение имеют: [жостер](#) Из растений с
гликозидами слабительного действия наибольшее
значение имеют: жостер (в плодах
содержатся рамно-эмодин и другие
гликозиды), [ревень](#) Из растений с гликозидами
слабительного действия наибольшее значение
имеют: жостер (в плодах содержатся рамно-
эмодин и другие гликозиды), ревень (содержит в
корнях реин, реум-эмодин), крушина (в коре
содержится франгулин и др.), сенна (в листьях
находится алоэ-эмодин, реин и др.), [алоэ](#) (в
сгущённом соке листьев содержится алоин и другие
вещества).

К гликозидам относят также сапонины (содержатся в

Так, например, **фазео-люнгатин** (или лимарин), содержащийся в фасоли, найден среди семейств **лютиковых**. Роль и значение гликозидов в растениях выяснена недостаточно. Хотя гликозиды обладают различным химическим составом, соединения с меньшим молекулярным весом значительно чаще встречаются в природе. Так, например, фазео-люнгатин (или лимарин), содержащийся в фасоли, найден среди семейств лютиковых, **лилейных**. Роль и значение гликозидов в растениях выяснена недостаточно. Хотя гликозиды обладают различным химическим составом, соединения с меньшим молекулярным весом значительно чаще встречаются в природе. Так, например, фазео-люнгатин (или лимарин), содержащийся в фасоли, найден среди семейств лютиковых, лилейных, **молочайных**. Ещё более распространены в природе гликозиды ароматической природы, являющиеся фенолами или эфирами фенолов, например **арбутин**. Ещё более

1.1. Гликозиды

Некоторые гликозиды, например семейства *Loganiaceae*, содержат азот и представляют как бы переход к алкалоидам.

В их состав входят пуриновые и пиримидиновые производные, играющие важную роль во внутритканевых дыхательных процессах;

к ним относится и d-рибозид гуанина к ним относится и d-рибозид гуанина, известный под названием вернина.

Он обнаружен в ростках различных растений, в соке сахарной свеклы, в пыльце лесного ореха и сосны.

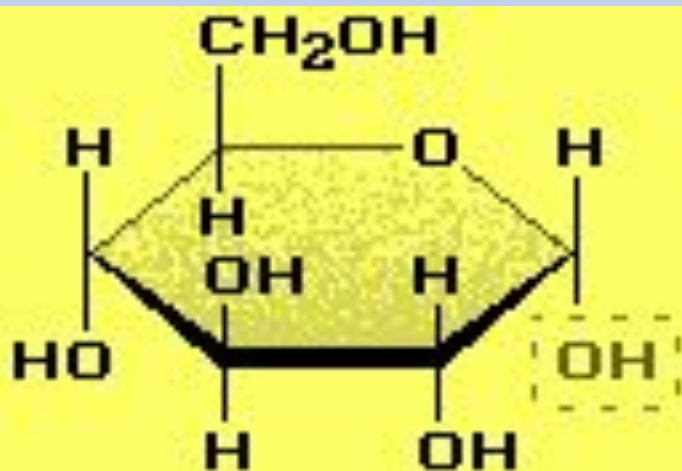
1.2. Крахмал, клетчатка

Полисахариды - это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов.

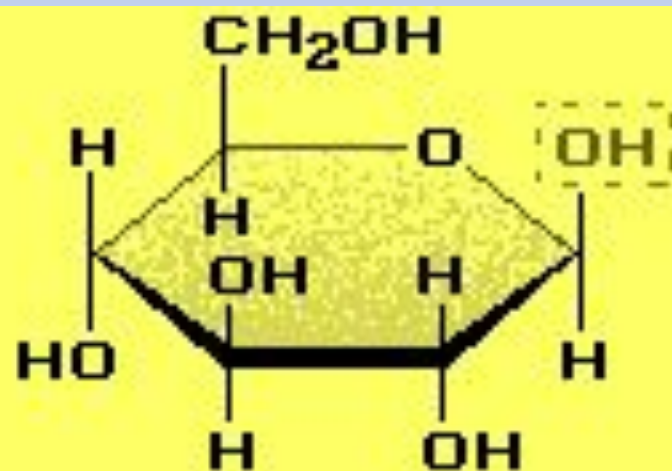
Основные представители - крахмал и целлюлоза - построены из остатков одного моносахарида - глюкозы. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу: $(C_6H_{10}O_5)_n$, но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

1.2. Крахмал, клетчатка

Крахмал состоит из остатков альфа-глюкозы, а целлюлоза – из бета -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):



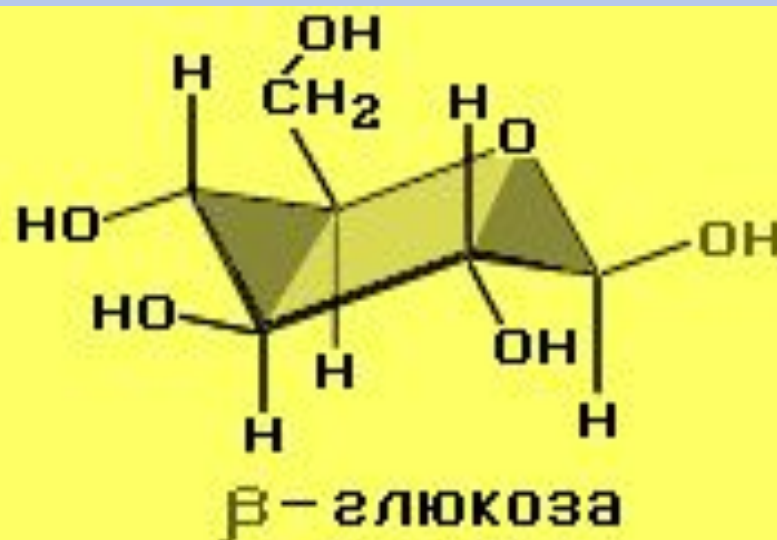
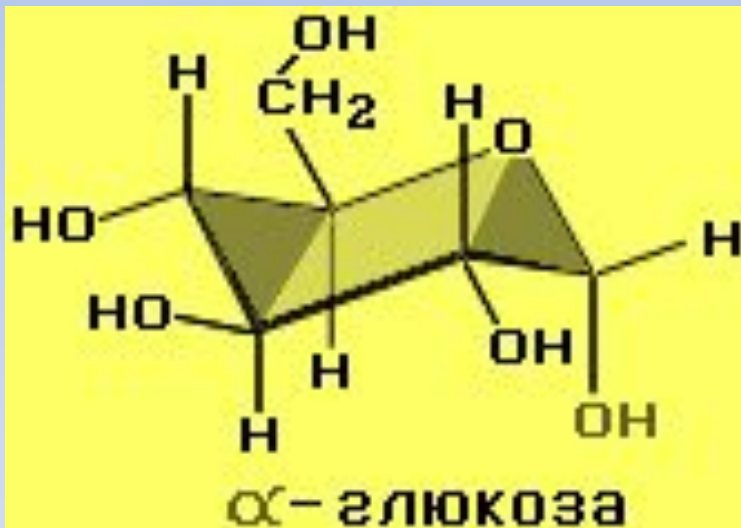
α -глюкоза



β -глюкоза

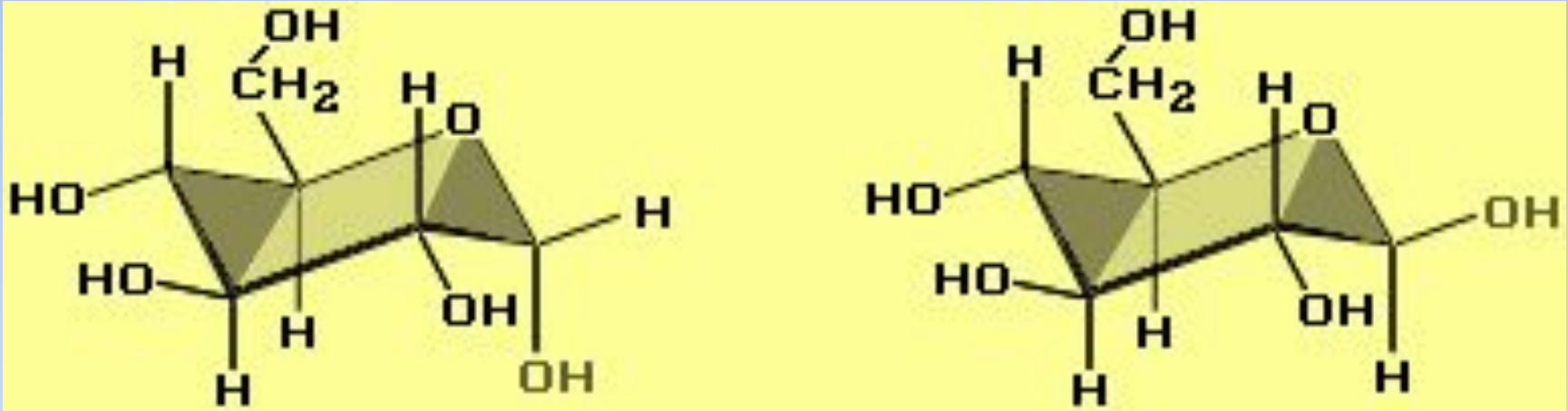
1.2. Крахмал, клетчатка

С учётом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



1.2. Крахмал, клетчатка

С учётом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



Крахмал – это смесь двух полисахаридов, построенных из остатков циклической альфа-глюкозы. В его состав входят: амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) - 10-20 %
амилопектин (оболочка крахмального зерна) - 80-90 %

1.2. Крахмал, клетчатка

Цепь амилозы включает 200 - 1000 остатков альфа-глюкозы (средняя молярная масса 160000 г/моль) и имеет неразветвленное строение.



1.2. Крахмал, клетчатка

Макромолекула амилозы представляет собой спираль, каждый виток которой состоит из 6 звеньев альфа-глюкозы.



1.2. Крахмал, клетчатка

При взаимодействии амилозы с йодом в водном растворе молекулы йода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое *соединение включения*.

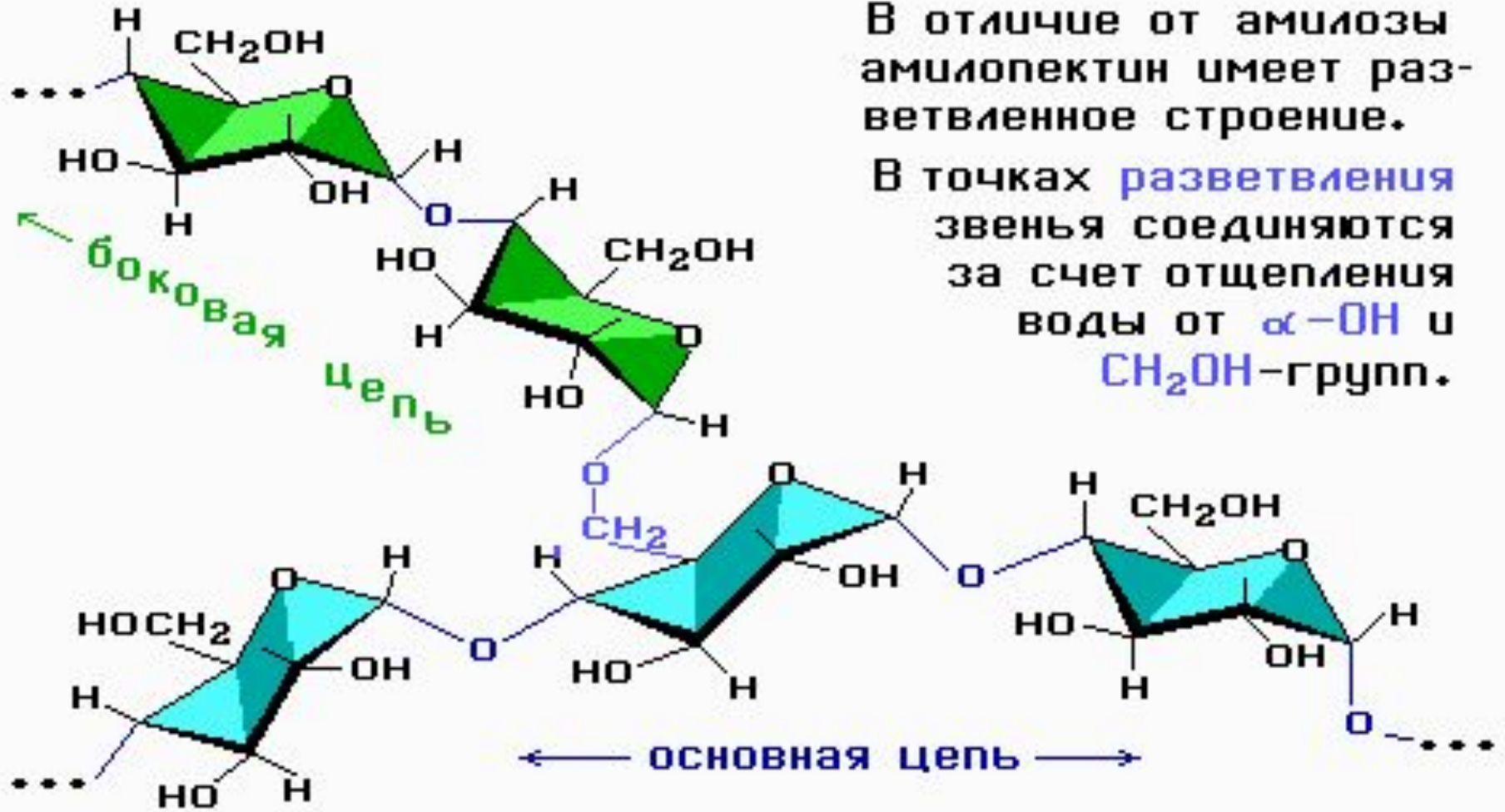
Это соединение имеет характерный синий цвет.

Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и йода (йод-крахмальная проба).

Амилопектин состоит из разветвлённых макромолекул, молярная масса которых достигает 1 - 6 млн. г/моль.

Подобно амилопектину построен гликоген (животный крахмал).

1.2. Крахмал, клетчатка



1.2. Крахмал, клетчатка

Целлюлоза (клетчатка) - наиболее распространенный растительный полисахарид.

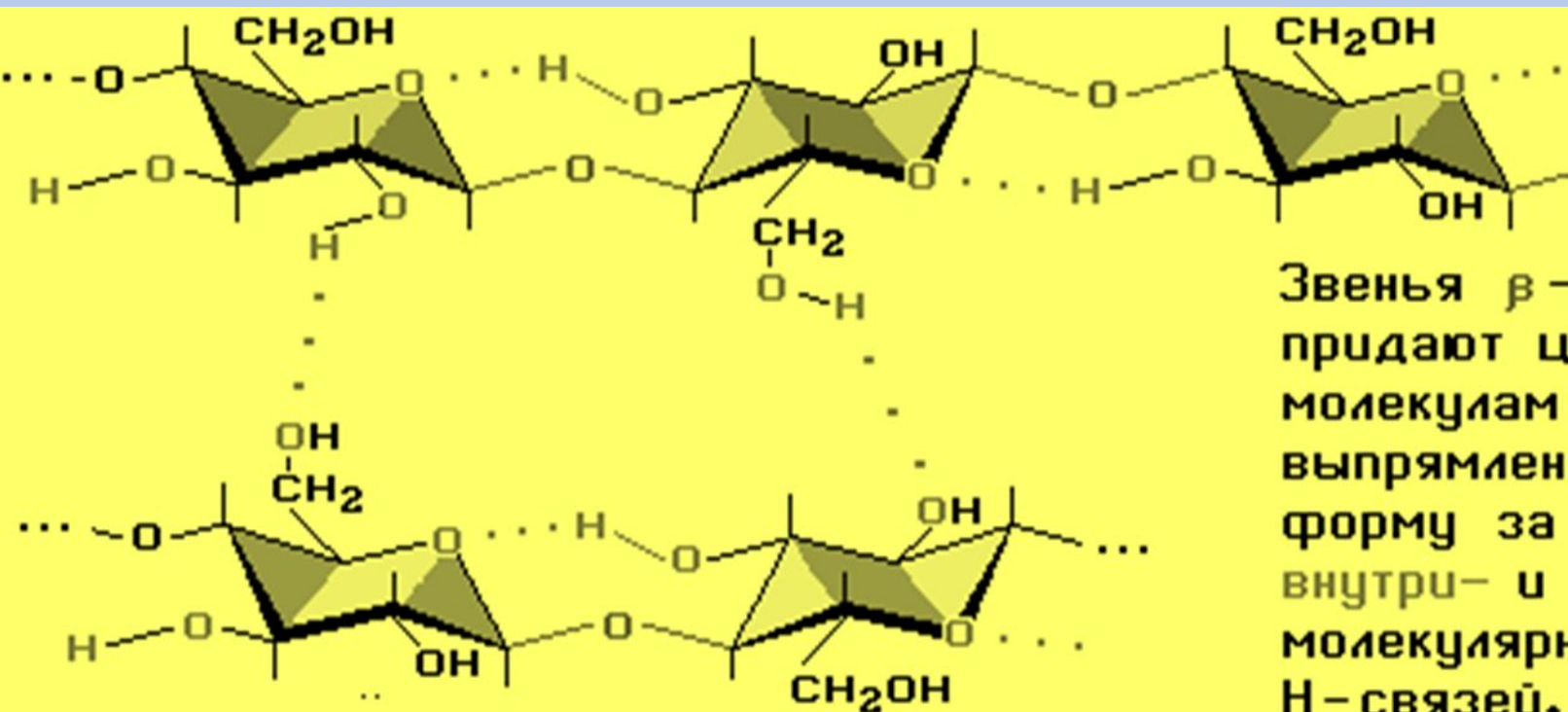
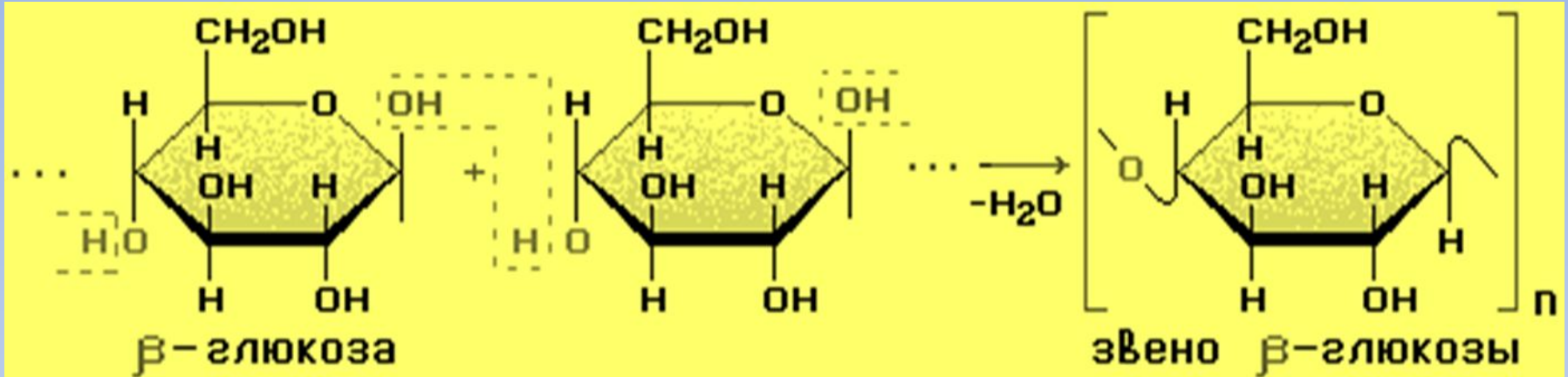
Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток.

Используется в производстве волокон и бумаги. В большом количестве целлюлоза содержится в древесине и хлопке.

Цепи целлюлозы построены из остатков бета-глюкозы и имеют линейное строение.

Молярная масса целлюлозы - от 400000 до 2 млн. г/моль

1.2. Крахмал, клетчатка



Звенья β -глюкозы
придают цепным
молекулам
выпрямленную
форму за счет
внутри- и меж-
молекулярных
Н-связей.

Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима.

2.1. Аминокислоты

Протеино-генными называются 20 аминокислот, которые кодируются генетическим кодом и включаются в белки в процессе *трансляции*.

К алифатическим аминокислотам относятся *глицин, аланин, валин, лейцин* и *изолейцин*. Эти аминокислоты не несут в боковой цепи гетероатомов (N, O или S), циклических группировок и характеризуются отчётливо выраженной низкой полярностью.





Ароматические аминокислоты содержат мезомерные (резонансно стабилизированные) циклы. В этой группе лишь *фенилаланин* проявляет низкую полярность. *Тирозин* и *триптофан* характеризуются заметной, а *гистидин* — даже высокой полярностью.

2.1. Аминокислоты


Нейтральные аминокислоты содержат гидроксильные (*серин, треонин*) или карбокс-амидные группы (*аспарагин, глутамин*).


Хотя амидные группы не ионогенны, молекулы аспарагина и глутамина высоко полярны.

2.1. Аминокислоты


Алифатические					Серосодержащие	
глицин (Gly, G)	аланин (Ala, A)	валин  (Val, V)	лейцин  (Leu, L)	изолейцин  (Ile, I)	цистеин (Cys, C)	метионин  (Met, M)
$\begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\boxed{\text{C}}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \\ \text{8,3} \\ \\ \text{pK}_a \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-2,4	-1,9	-2,0	-2,3	-2,2	-1,2	-1,5

полярность


 незаменимые аминокислоты


 хиральный центр

2.1. Аминокислоты



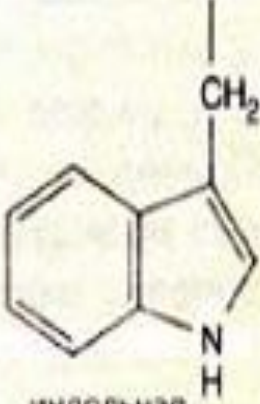
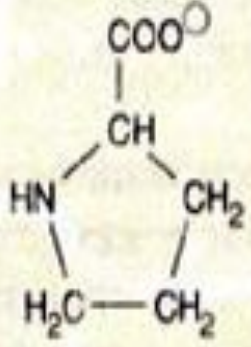
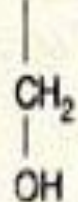
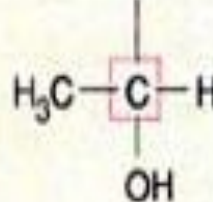
Нейтральные		Кислые		Основные		
аспарагин (Asn, N)	глутамин (Gln, Q)	аспарагиновая кислота (Asp, D)	глутаминовая кислота (Glu, E)	гистидин (His, H)	лизин  (Lys, K)	аргинин (Arg, R)
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^\ominus \\ 4,0 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^\ominus \\ 4,3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HN} \quad \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{HC} = \text{N} \\ 6,0 \\ \text{имидазольное} \\ \text{кольцо} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^\oplus \\ 10,8 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \\ 12,5 \end{array}$
+9,7	+9,4	+11,0	+10,2	+10,3	+15,0	+20,0

А. Протеиногенные аминокислоты

 незаменимые аминокислоты

 хиральный центр

2.1. Аминокислоты

Ароматические			Иминокислоты	Нейтральные	
фенилаланин (Phe, F)	тирозин (Tyr, Y)	триптофан (Trp, W)	пролин (Pro, P)	серин (Ser, S)	треонин (Thr, T)
		 <p>индольная система</p>	 <p>пирролидиновое кольцо</p>		
+0,8	+6,1	+5,9	+6,0	+5,1	+4,9

☀️ незаменимые аминокислоты

☐ хиральный центр

2.2. Белки

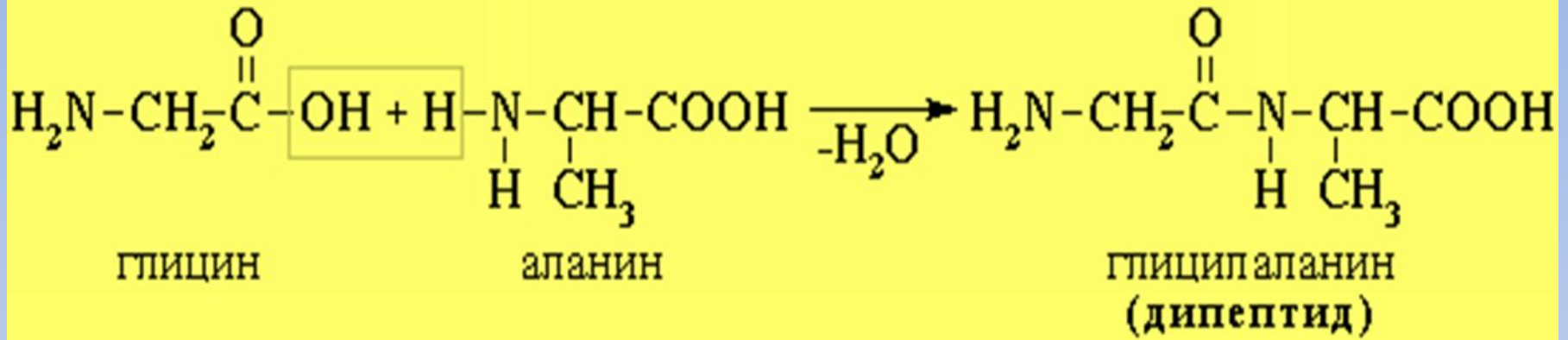
Белки являются основным органическим веществом, из которого построены клетки животного организма (в растительных клетках белка содержится меньше).

Функции белков в организме универсальны: ферментативная, структурная, рецепторная, сократительная, защитная, транспортная, регуляторная.

Белки (полипептиды) - биополимеры, построенные из остатков альфа-аминокислот, соединённых пептидными (амидными) связями.

Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации альфа-аминокислот:

2.2. Белки



Из трех молекул альфа-аминокислот
(глицин+аланин+глицин) образуется
трипептид:



2.2. Белки

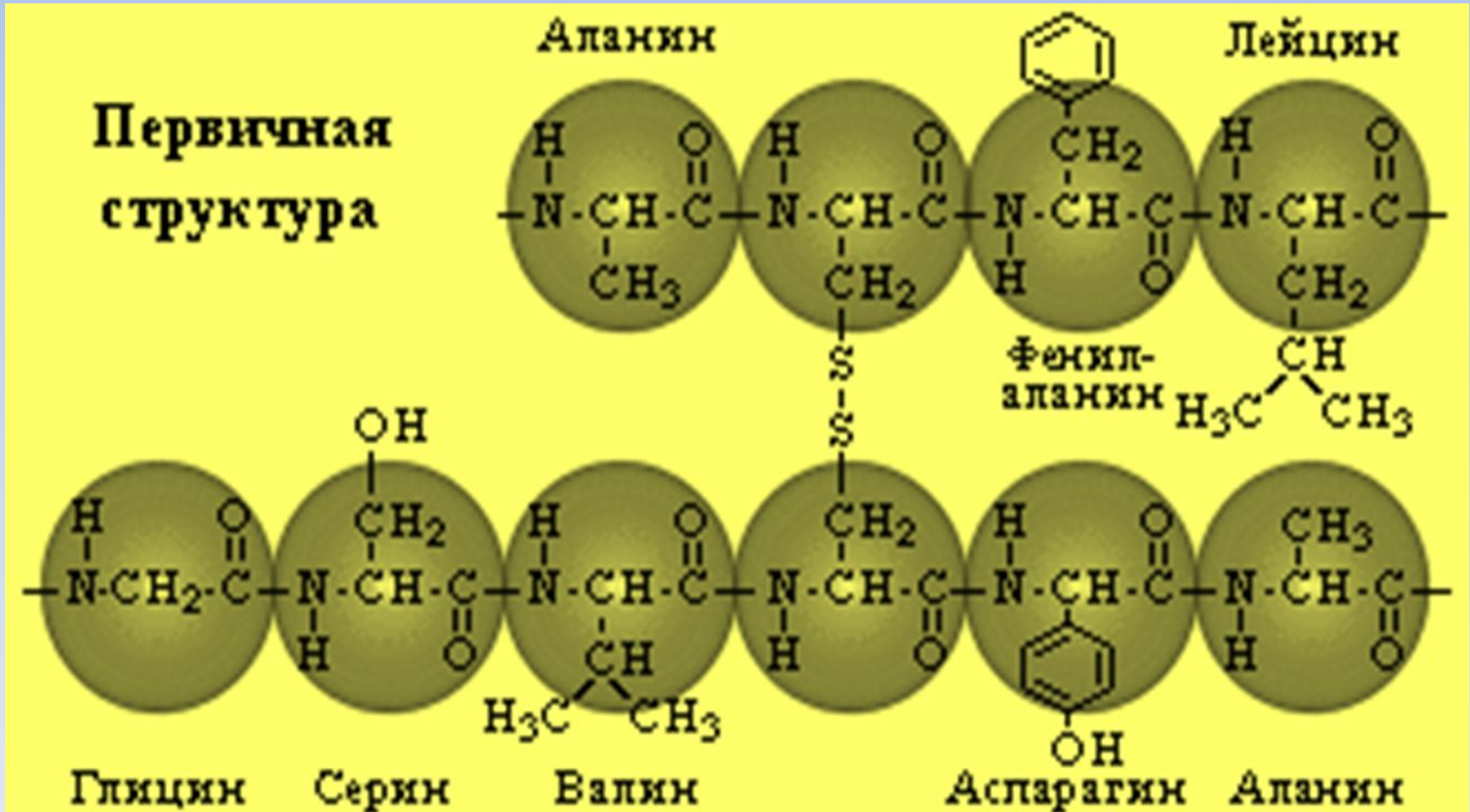
Аналогично происходит образование тетра-, пента- и полипептидов

Функции белков в природе универсальны:

- каталитические (ферменты);**
- регуляторные (гормоны);**
- структурные (кератин шерсти, фиброин шелка, коллаген);**
- двигательные (актин, миозин);**
- транспортные (гемоглобин);**
- запасные (казеин, яичный альбумин);**
- защитные (иммуноглобулины) и т.д.**

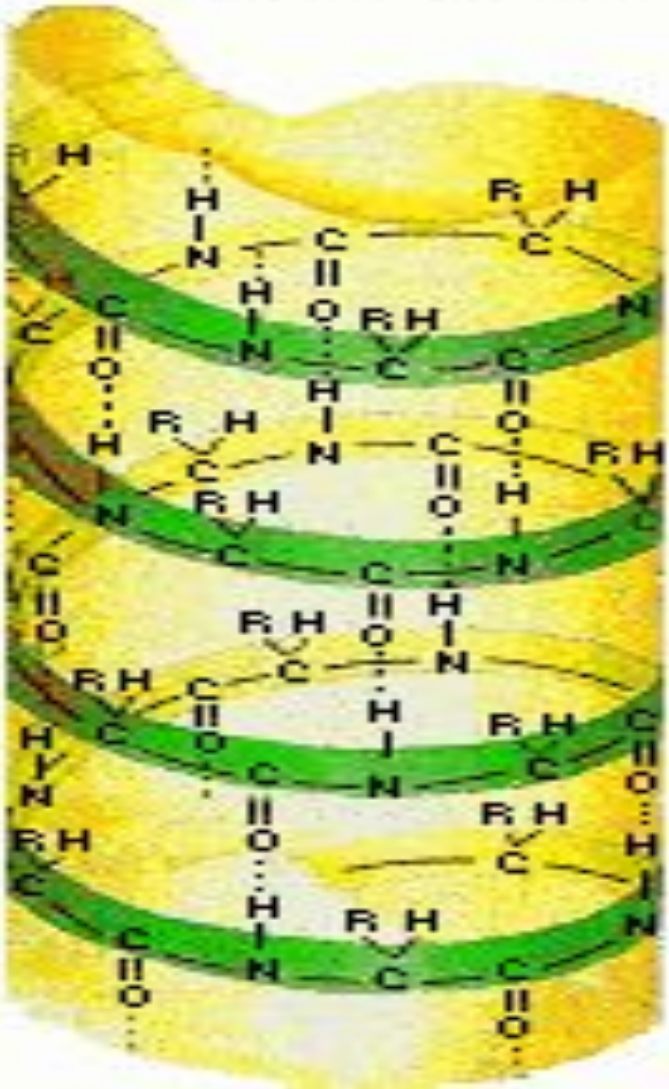
2.2. Белки

Первичная структура - определенная последовательность α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



2.2. Белки

Вторичная структура (α -спираль)



Вторичная структура - конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N-H и C=O. Одна из моделей вторичной структуры - α -спираль.

2.2. Белки

Третичная структура



Третичная структура - форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков -S-S-, водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий.

Молекулярные массы различных белков (полипептидов) составляют от 10 000 до нескольких миллионов.

2.2. Белки

Четвертичная структура



Четвертичная структура - агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счёт взаимодействия разных полипептидных цепей.

Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки лишь 22 а-аминокислот.

3. Нуклеиновые кислоты. Биополимеры

Нуклеиновые кислоты осуществляют хранение, воспроизводство и реализацию генетической информации, управляют точным ходом биосинтеза белков в клетках.

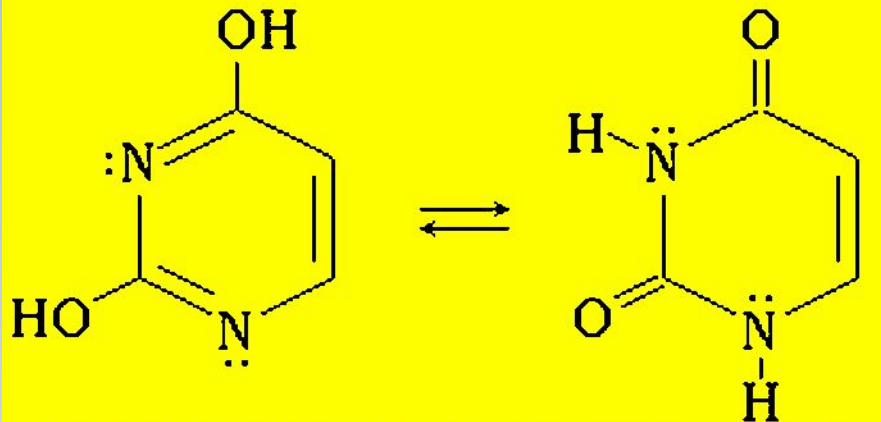
Нуклеиновые кислоты (НК) - это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев - нуклеотидов. Поэтому их называют также поли-нуклеотидами.

В состав нуклеотида - структурного звена нуклеиновых кислот - входят три составные части:

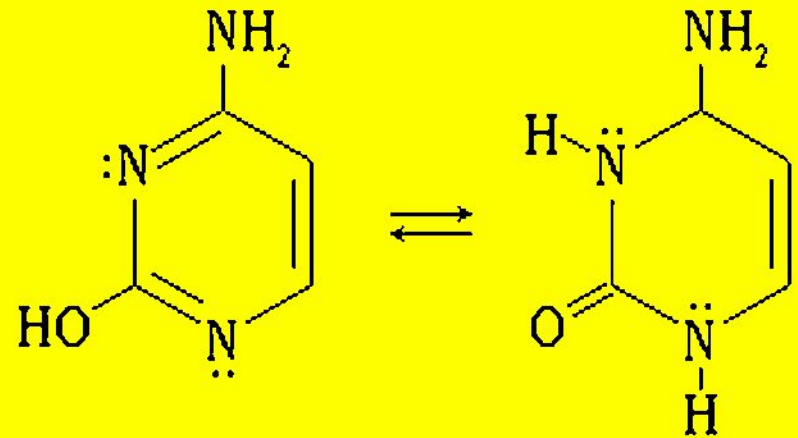
- азотистое основание - пиримидиновое или пуриновое;
- моносахарид - рибоза или 2-дезоксирибоза;
- остаток фосфорной кислоты.

3. Нуклеиновые кислоты. Биополимеры

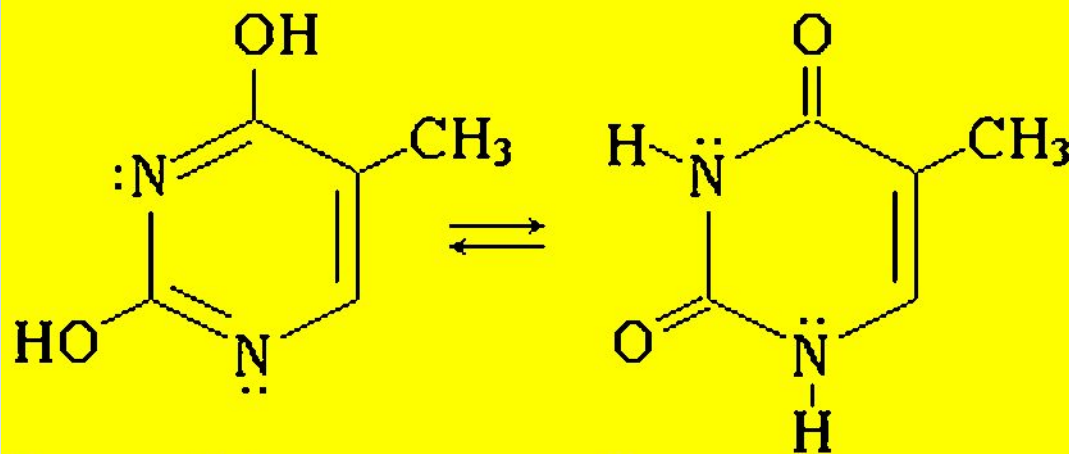
Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: урацил, тимин, цитозин.



Урацил (2,4-дигидрокси-пиримидин)



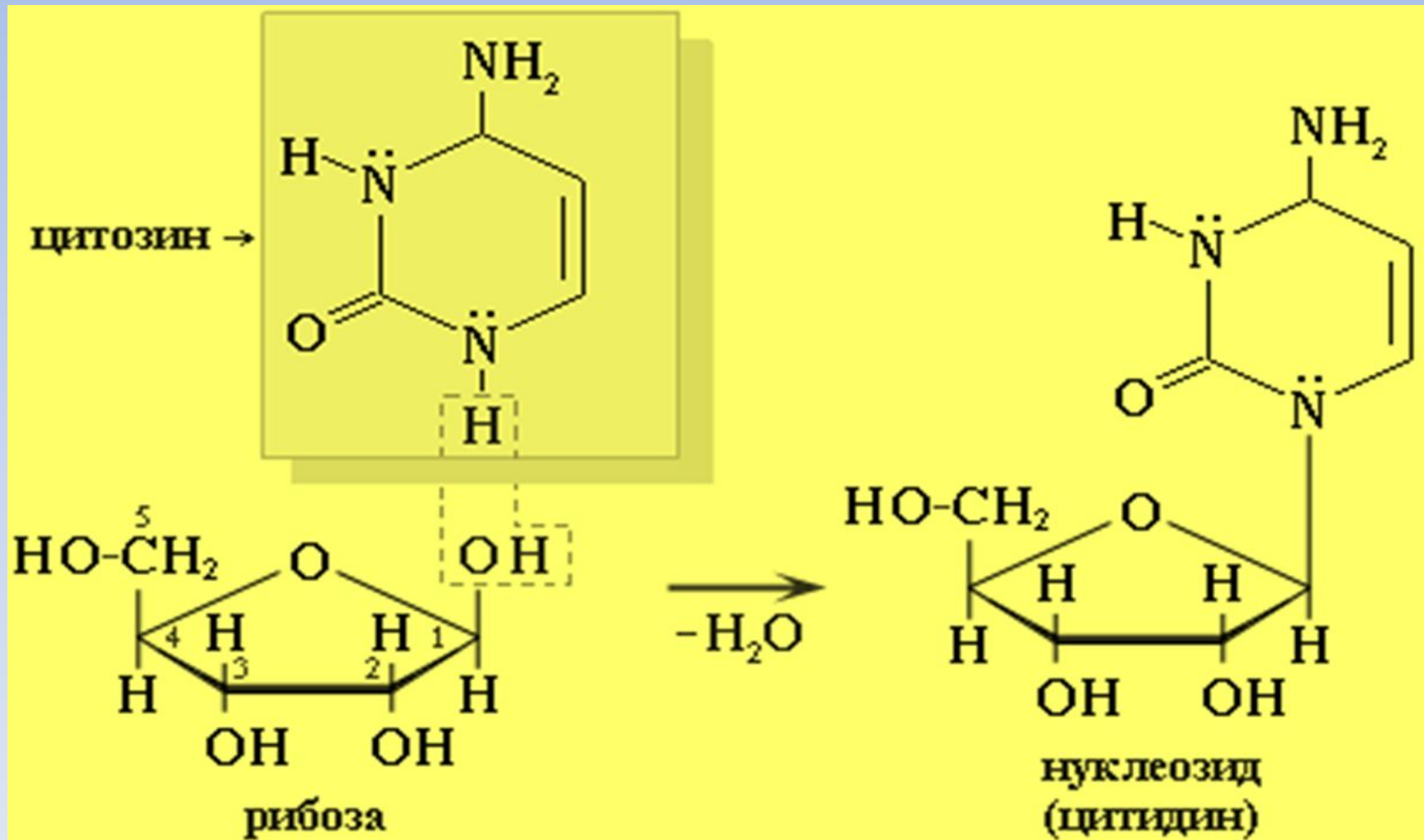
Цитозин (4-амино-2-гидрокси-пиримидин)



Тимин (2,4-дигидрокси-5-метил-пиримидин)

3. Нуклеиновые кислоты. Биополимеры

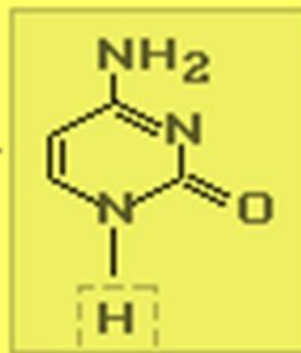
Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: урацил, тимин, цитозин.



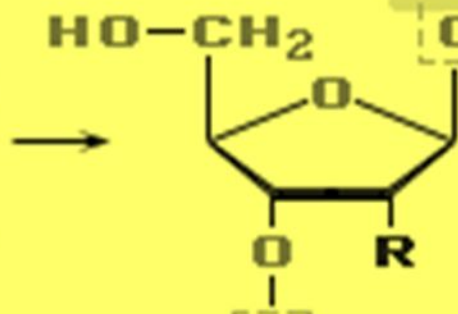
3.1. Нуклеиновые кислоты

Строение и составные части нуклеотида

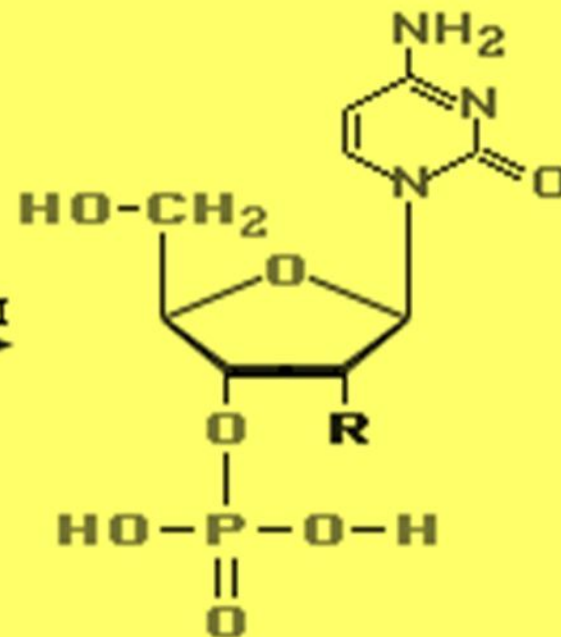
Азотистое
основание



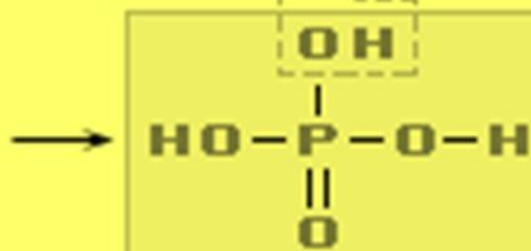
Моносахарид:
рибоза ($R=OH$)
или
дезоксирибоза
($R=H$)



ферменты
 $-2H_2O$



Фосфорная
кислота



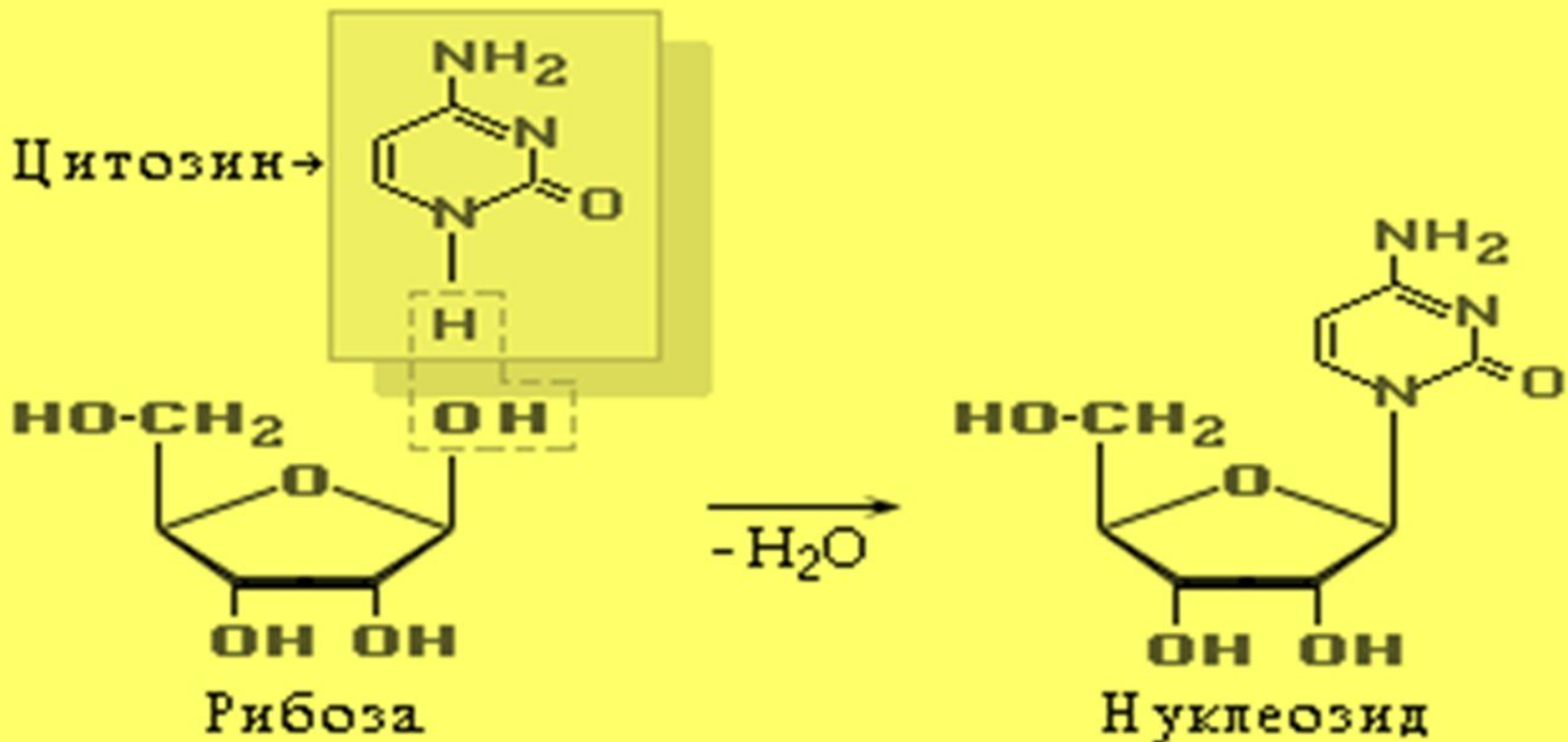
Нуклеотид

3.1. Нуклеиновые кислоты

Нуклеотид - фосфорный эфир нуклеозида. В состав нуклеозида входят два компонента:

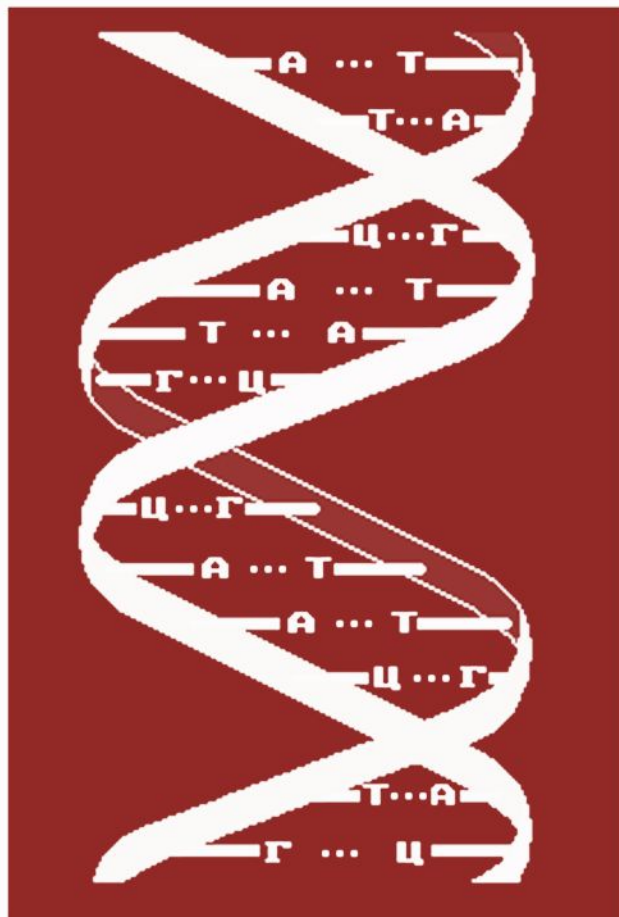
- моносахарид (рибоза или дезоксирибоза);
- азотистое основание.

Состав и строение нуклеозида



3.2. ДНК. РНК

Макромолекула ДНК представляет собой две параллельные неразветвленные полинуклеотидные цепи, закрученные вокруг общей оси в **двойную спираль**.



Такая пространственная структура удерживается множеством водородных связей, образуемых азотистыми основаниями, направленными внутрь спирали.

3.2. ДНК. РНК

Комплементарность цепей в ДНК



3.2. ДНК. РНК

Способность ДНК не только хранить, но и использовать генетическую информацию определяется следующими ее свойствами:

- молекулы ДНК способны к репликации (удвоению), т.е. могут обеспечить возможность синтеза других молекул ДНК, идентичных исходным;**
- молекулы ДНК могут направлять совершенно точным и определённым образом синтез белков, специфичных для организмов данного вида.**

3.2. ДНК. РНК

Способность ДНК не только хранить, но и использовать генетическую информацию определяется следующими ее свойствами:

- молекулы ДНК способны к репликации (удвоению), т.е. могут обеспечить возможность синтеза других молекул ДНК, идентичных исходным;**
- молекулы ДНК могут направлять совершенно точным и определённым образом синтез белков, специфичных для организмов данного вида.**

3.3. Ферменты

Ферменты, или энзимы (от лат. fermentum, греч. ζύμη, ἔνζυμον — закваска) — обычно белковые молекулы или молекулы РНК (рибозимы) или их комплексы, ускоряющие (катализирующие) химические реакции в живых системах.

3.3. Ферменты

Классификация ферментов по типу химических реакций):

- 1 класс – оксидоредуктазы: катализируют окислительно-восстановительные процессы - (дегидрогеназы, оксидазы, цитохромы).**
- 2 класс – трансферазы: катализируют реакции переноса химических групп, название берут от группы, которую переносят (метилтрансферазы, сульфотрансферазы, аминотрансферазы, фосфотрансферазы, ацилтрансферазы).**
- 3 класс – гидролазы: катализируют реакции гидролиза, т.е. расщепление субстрата с участием воды (пептидазы, эстеразы, фосфатазы, гликозидазы).**

3.3. Ферменты

Классификация ферментов по типу химических реакций):

- 4 класс – лиазы: катализируют реакции расщепления ковалентных связей между атомами C, O, N, S негидролитическим путем (декарбоксилазы, альдолазы, дегидратазы).**
- 5 класс – изомеразы: катализируют реакции изомеризации (эпимеразы, рацемазы, изомера-зы).**
- 6 класс – лигазы: (синтетазы) катализируют реакции синтеза молекул за счет энергии АТФ (АТФ-синтаза, пируваткарбоксилаза).**

3.3. Ферменты

**Клеточная организация ферментативной активности
Ферменты располагаются в субклеточных структурах
(органеллах) соответственно их функциям:**

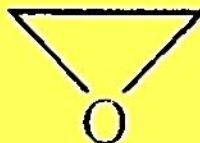
- а) в ядре содержатся ферменты преобразования нуклеиновых кислот;**
- б) во внутренней мембране митохондрий – ферменты дыхательной цепи;**
- в) в лизосомах – гидролазы;**
- г) в цитоплазме – ферменты гликолиза, синтеза жирных кислот;**
- д) в матриксе митохондрий – ферменты ЦТК, окислительного декарбоксилирования α -кетокислот, β - окисления жирных кислот;**
- е) плазматическая мембрана содержит ферменты транслоказы, которые переносят через мембрану ионы Na^+ , K^+ , глюкозу, аминокислоты и т.д**

4. Прочие БИС

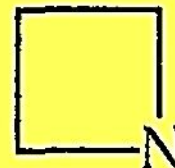
Гетероциклы



азиридин
(азанридин),
этиленимин



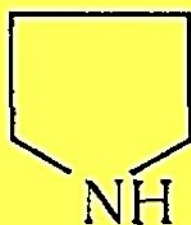
оксиран
(оксаиран),
оксид этилена



азетидин
(азаetidин)



азол
(азаол),
пиррол



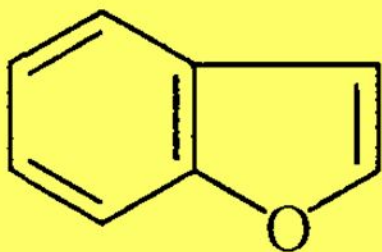
азалидин
(азаolidин),
пирролидин



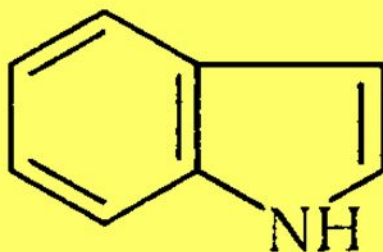
азин
(азаин),
пиридин

4. Прочие БИС

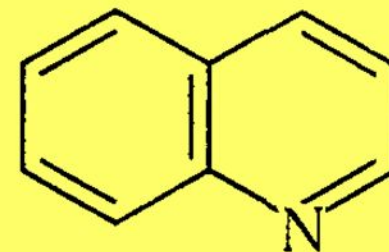
Гетероциклы



кумарон, или
бензофуран



индол, или
бензопиррол



хинолин, или
бензопиридин

4. Прочие БИС

Гетероциклы

Фуран, тиофен и пиррол — бесцветные жидкости, практически нерастворимые в воде. Температура их кипения значительно выше, чем у соответствующих им по числу углеродных атомов соединений жирного ряда (имеются в виду эфиры, сульфиды и амины), а дипольные моменты ниже.

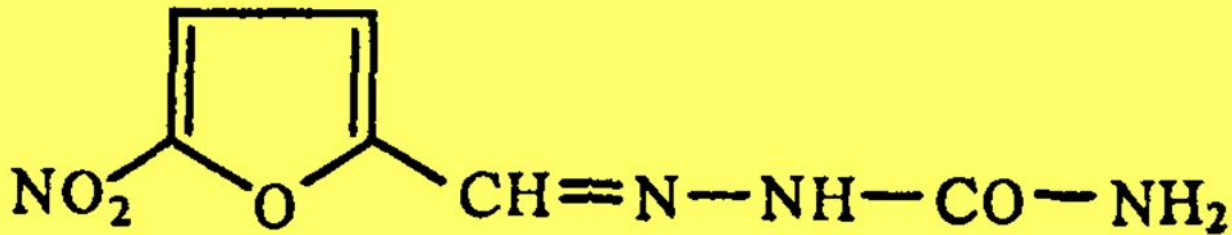
Из производных фурана наиболее важным соединением является альдегид фурфурол. В промышленных масштабах фурфурол получают в качестве побочного продукта при кислотном гидролизе древесины и пентозансодержащих отходов сельского хозяйства, главным образом кукурузных кочерыжек, подсолнечной лузги, соломы и т.д.

Гетероциклы

Фурфурол — жидкость с характерным запахом печёного хлеба, т. кип. 162 °С. Слабо растворим в воде.

Фурфурол применяется как селективный растворитель при очистке нефтяных фракций, в производстве пластмасс, для получения фумаровой кислоты, а также многих соединений с фурановым кольцом, в частности лекарственных препаратов.

Многие производные 5-нитрофурфурола являются сильными антисептиками (фурацилин, фурагенин, фурадонин, фуразонол, фуразолидон) и широко применяются в медицине.



фурацилин

Гетероциклы

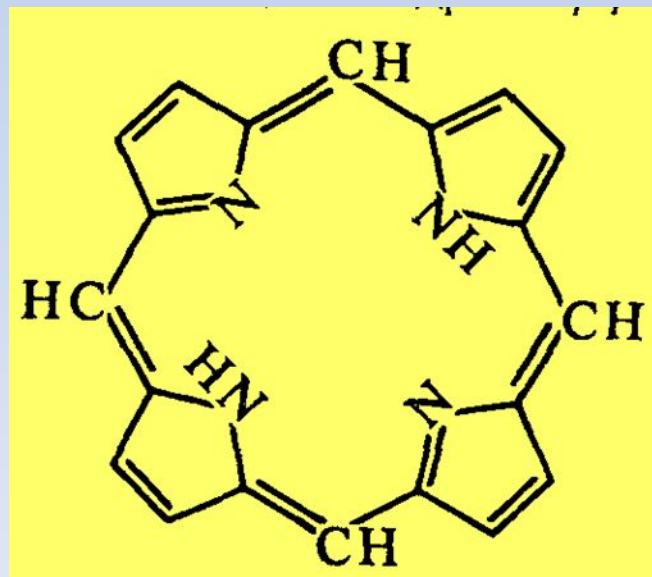
Интерес к химии тиофена возродился в недавние годы в связи с тем, что некоторые его производные обладают антигистаминным действием (способностью предупреждать развитие анафилактического шока), а также оказывают противовоспалительное действие. Кроме того, было показано, что природный продукт — витамин биотин — содержит тиофеновое кольцо.

Производные пиррола имеют большое биологическое значение. К ним относятся такие вещества, как хлорофилл растений, гемин крови, пигменты желчи. Восстановленное кольцо пиррола (пирролидиновое) присутствует во многих алкалоидах и аминокислотах белков.

Гетероциклы

Производные порфина. Алкилированные пиррольные ядра образуют основу многих биологически важных пигментов, например пигментов крови, зелёных частей растений, желчи, а также витамина В₁₂. Поэтому пиррол и алкилированные пирролы присутствуют в костном масле — они образуются при разложении костного мозга, который вырабатывает пигмент крови.

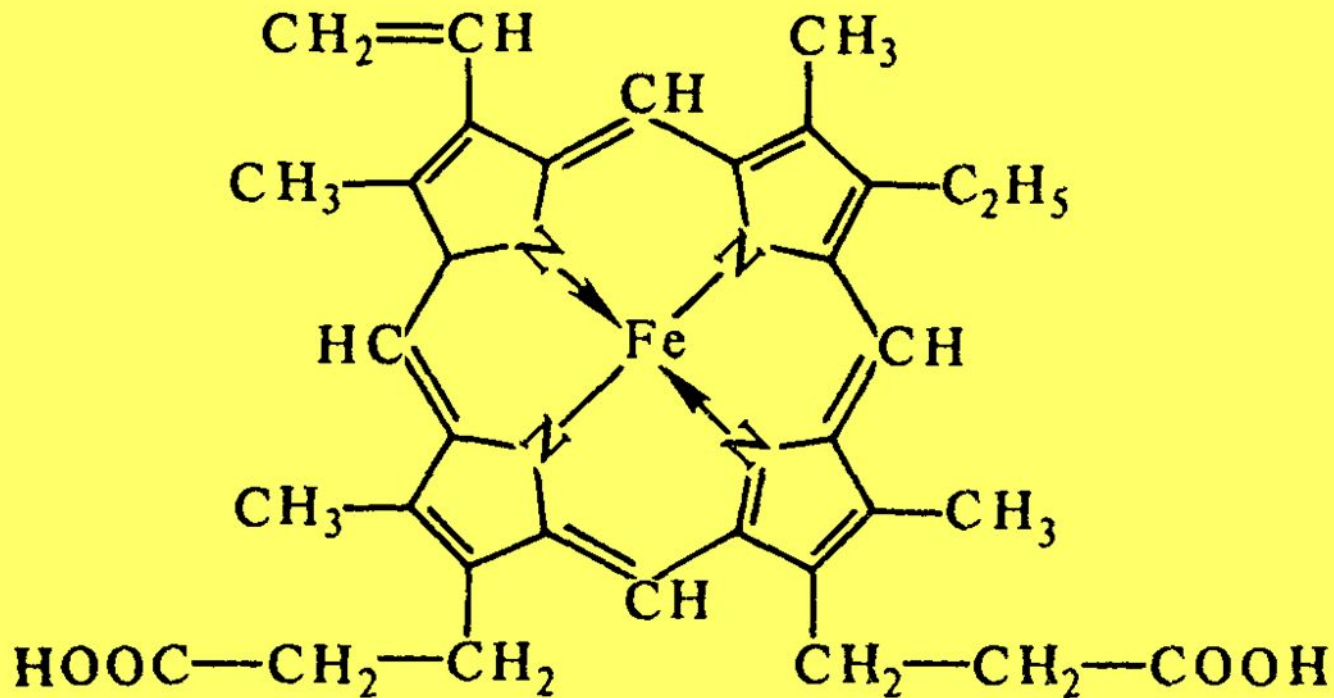
Все эти пигменты содержат плоское 16-членное кольцо — ядро порфина:



Гетероциклы

Природные пигменты являются металлическими хелатными (клетчатными) комплексами порфиринов.

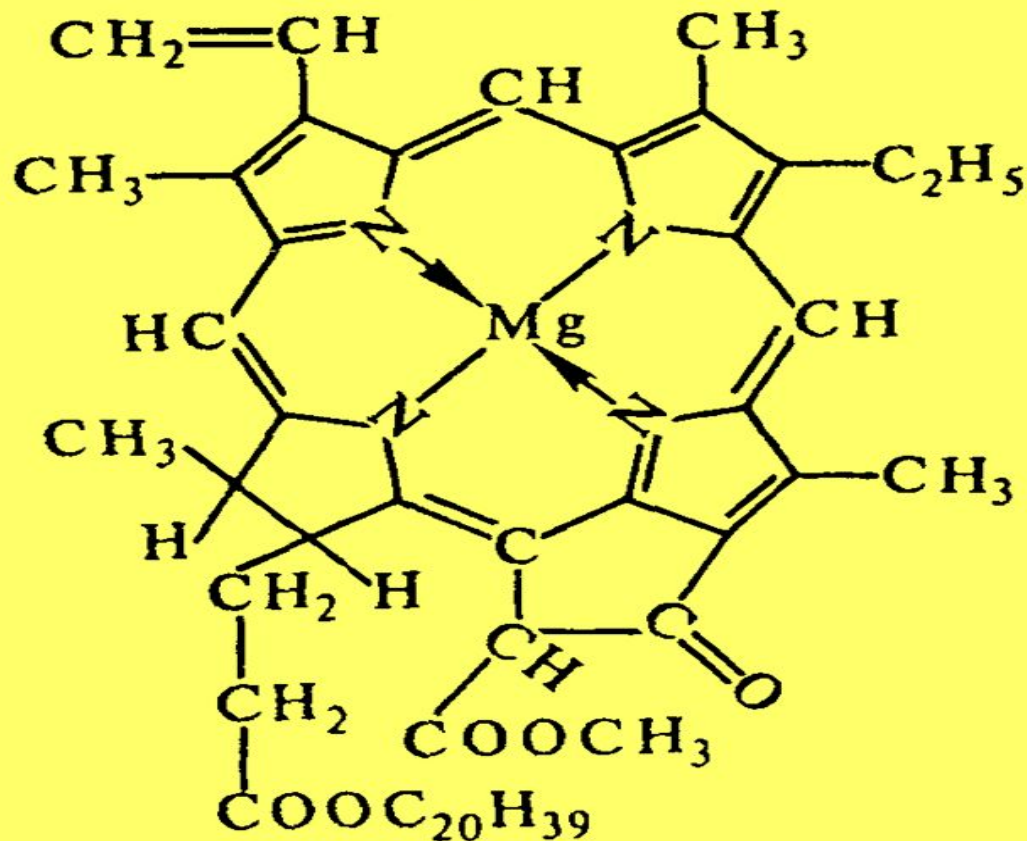
Так, протопорфирин с FeCl_3 (в щелочном растворе) даёт пигмент крови — гемин.



гемин

Гетероциклы

Хлорофилл является магниевым комплексом порфирина, этерифицированным длинно-цепным непредельным спиртом фитолом

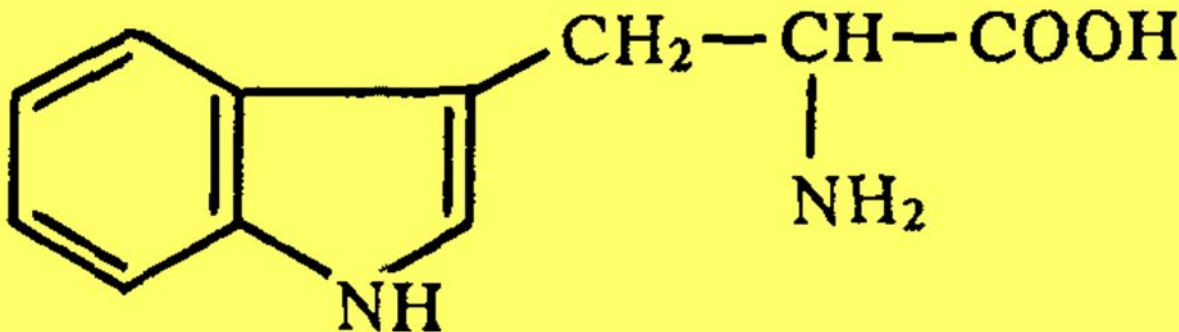


хлорофилл а

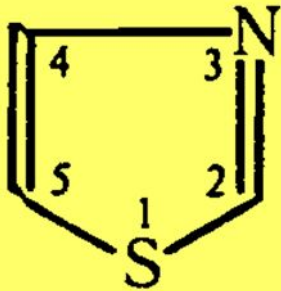
Гетероциклы

Витамин В₁₂, $C_{63}H_{90}O_{14}N_{14}PCo$, получаемый из печени и эффективно применяемый при лечении злокачественного малокровия, является кобальтовым комплексом, содержащим порфириновое ядро.

Триптофан, или 3-(3'-индолил)-2-аминопропановая кислота входит в состав большинства белков и может быть синтезирована из индола. Из него образуются все производные индола при гниении белков.



Гетероциклы



тиазол

Тиазол (т. кип. 117 °С) в природе не найден, однако ядро тиазола входит в состав многих природных соединений (витамин В₁₂ и др.)

Пенициллин выделен из культуры плесневых грибов *Penicillium notatum*. Это первый из открытых и нашедших применение антибиотиков, используемых в лечении бактериальных инфекционных заболеваний. Пенициллин содержит в молекуле тиазолидиновое кольцо, конденсированное с β -лактамным циклом.

Он имеет три асимметрических углеродных атома:

4. Прочие БИС

Алкалоиды

Производными пиридина и пиперидина являются некоторые представители большой группы природных веществ основного характера — алкалоидов.

Алкалоиды содержатся в растительных организмах и часто обладают сильным физиологическим и фармакологическим действием.

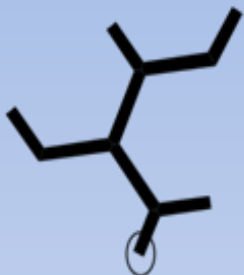
Алкалоиды

Большинство изученных алкалоидов имеет в своей основе более или менее сложно построенные гетероциклические системы; они могут быть классифицированы по природе гетеро-циклов:

1. Алкалоиды группы пиридина (кониин, никотин, анабазин).
2. Алкалоиды группы хинолина (хинин, цинхонин).
3. Алкалоиды группы изохинолина (папаверин, наркотин, курарин).
4. Алкалоиды группы фенантренизохинолина (морфин, кодеин, тебаин).
5. Алкалоиды группы конденсированных пирролидинпиперидиновых циклов, группы тропина (атропин, кокаин).
6. Алкалоиды группы пурина (кофеин, теобромин).

Алкалоиды

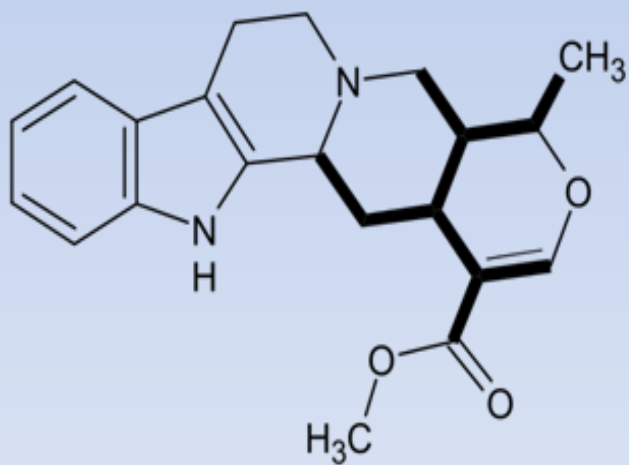
Тип *Corynanthe*



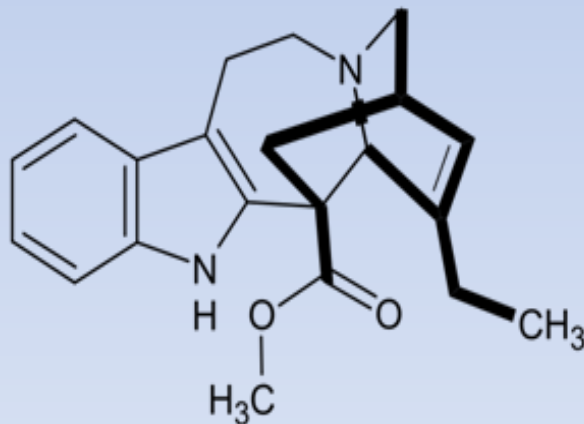
Тип *Iboga*



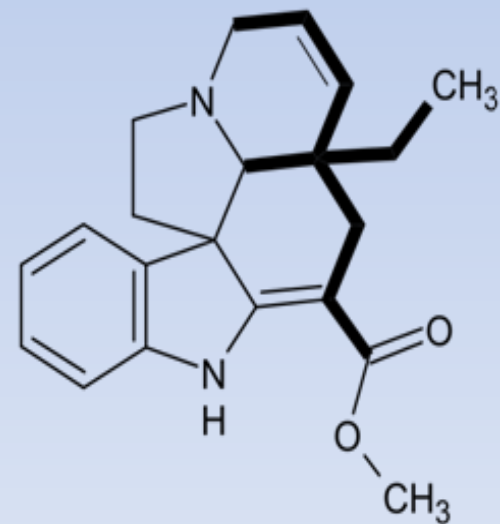
Тип *Aspidosperma*



Аймалицин

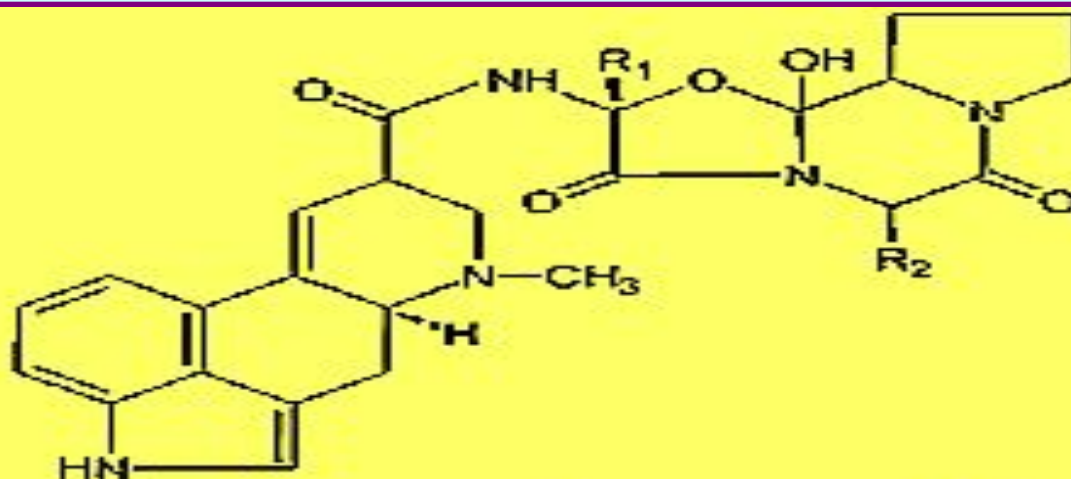


Катарантин



Таберсонин

Алкалоиды



	R_1	R_2
Эрготамин	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
Эргозин	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Эргостин	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
Эргокристин	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
Эргокриптин	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Эргокорнин	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Общая формула
пептидных алкалоидов спорыньи

Алкалоиды

Сейчас известны сведения и выделено более 10 000 алкалоидов.

Основными источниками алкалоидов являются грибы и растения, (особенно богаты ими растения из семейства бобовых, маковых, паслёновых, лютиковых, маревых, сложноцветных), а действуют на животных, поражая нервную и мышечную системы.

Химические основы их действия, в общем, понятны. Многие гормоны и медиаторы в организме животных — амины или пептиды, также производные аминокислот.

Алкалоиды

Сейчас известны сведения и выделено более 10 000 алкалоидов.

Это ацетилхолин, адреналин, норадреналин, серотонин, дофамин, эндорфины и другие.

Алкалоиды в химическом отношении похожи на них . Попав в тело животного или человека, они связываются с рецепторами, предназначенными для регуляторных молекул самого организма, и блокируют или запускают разнообразные процессы, например передачу сигнала (ацетилхолина) от нервных окончаний мышцам.

Алкалоиды

Атропин— антихолинергическое средство, алкалоид, содержащийся в различных растениях семейства паслёновых: красавке, белене, разных видах дурмана и др.

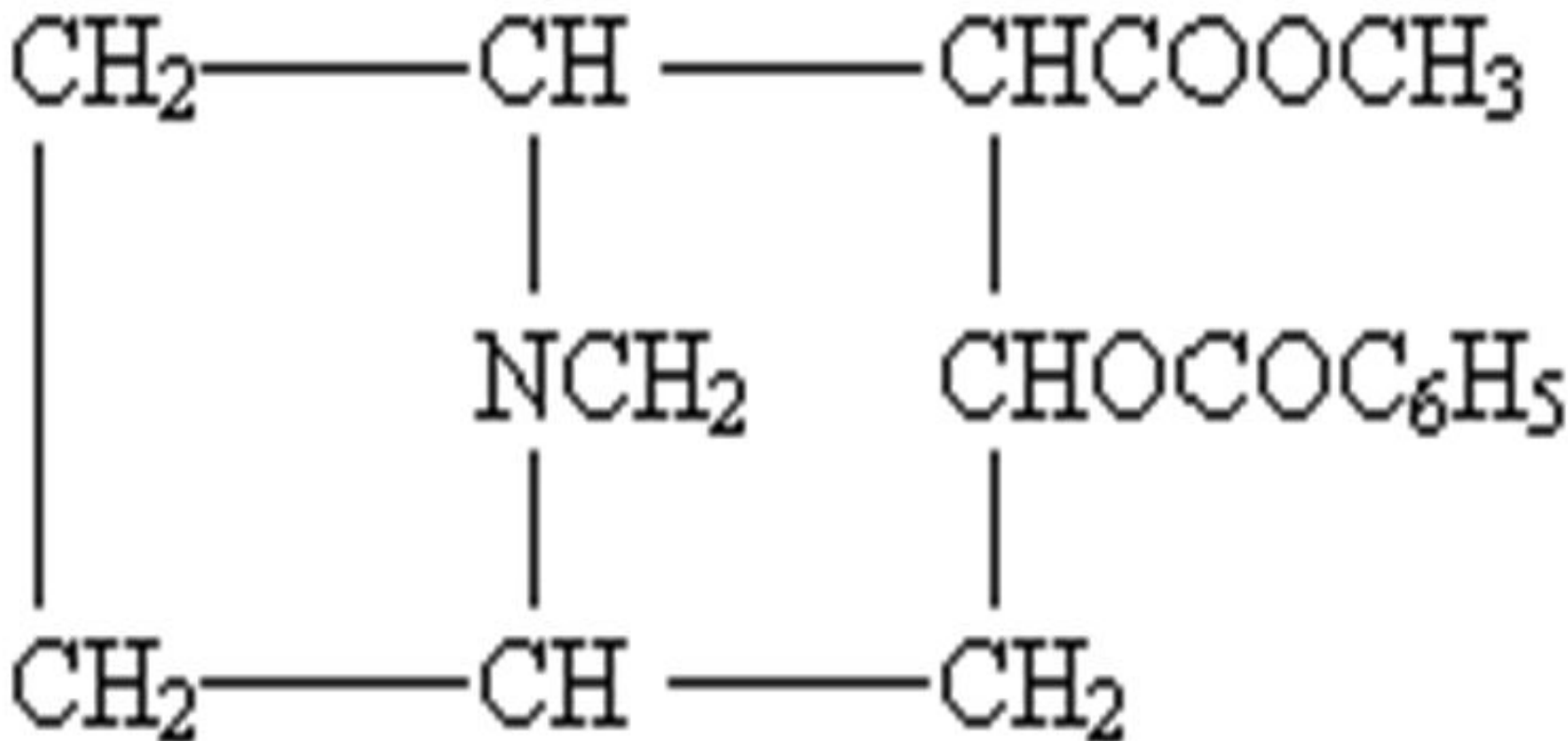
Применяют атропин при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, пилороспазме, холецистите, желчнокаменной болезни, при спазмах кишечника и мочевых путей, бронхиальной астме, для уменьшения секреции слюнных, желудочных и бронхиальных желез, при брадикардии, развившейся в результате повышения тонуса блуждающего нерва. При болях, связанных со спазмами гладкой мускулатуры, атропин часто вводят вместе с анальгезирующими средствами (анальгин, промедол, морфин и др.).

В анестезиологической практике атропин применяют перед наркозом и операцией и во время операции для предупреждения бронхиоло- и ларингоспазма, ограничения секреции слюнных и бронхиальных желез и уменьшения других рефлекторных реакций и побочных явлений, связанных с возбуждением блуждающего нерва.

Алкалоиды

Кокаин ($C_{17}H_{21}NO_4$) – психоактивное средство, получаемое из южноамериканского растения кока. Листья этого кустарника.

СС
ПС
ВВ
БС
ИС
ОГ
МИ
НС
—
СЕ
ДЕ
ЖО



кокаин

Алкалоиды

Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ (из мака) и скополамин $C_{17}H_{21}NO_4$ (из скополии и белладонны) действуют успокаивающе на нервную систему.

Пилокарпин (из растения пилокарпус), в отличие от атропина, суживает зрачки.

Стрихнин (из семян чилибухи) является сильнейшим ядом. Введенный в кровь в количестве хотя бы 0,01 г, он вызывает временный паралич окончаний двигательных нервов, а в больших дозах - смерть.

Хинин, добываемый из хинного дерева, обладает жаропонижающим действием и широко применяется при малярии.

Платифиллин (из крестовника широколистного) оказывает антиспазматическое действие и применяется при бронхиальной астме, язве желудка и двенадцатиперстной кишки и других заболеваниях.

Сальсолин (из [солянки Рихтера](#)) способствует понижению кровяного давления и применяется при гипертонии.

4. Прочие БИС

- Гетероциклические соединения — это соединения циклического строения, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов (гетероатомы), чаще всего азота, кислорода или серы.

Гетероциклические соединения входят в состав многих веществ природного происхождения, таких как хлорофилл, гем крови, нуклеиновые кислоты, пенициллины, многие витамины и почти все алкалоиды. Более половины всех лекарственных веществ содержат в своей структуре гетероциклы.

4. Прочие БИС

ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

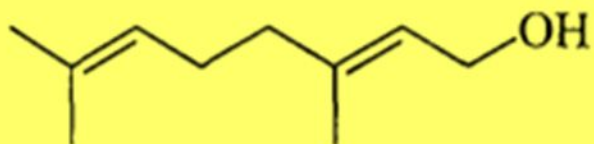
Количество компонентов, образующих душистое масло, весьма велико, однако большая часть из них относится к группе терпенов.

К группе монотерпенов относят энантиомеры карвопа. Наиболее ценные по запаху монотерпены получили значительное применение для изготовления косметических средств. Монотерпены - простейшие терпеноиды, встречающиеся в природе.

Соединения C_{15} , содержащие три изопреновых фрагмента, относят к группе сесквитерпенов.

4. Прочие БИС

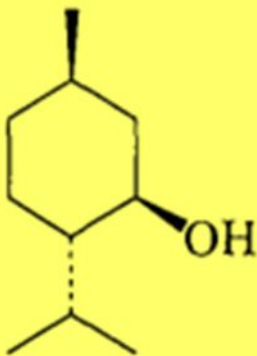
ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ



гераниол
(масло герани)



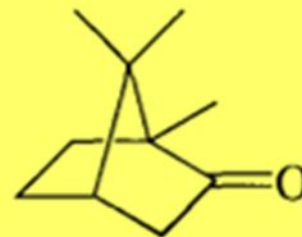
цитронеллаль
(масло лимона)



ментол
(масло перечной
мяты)

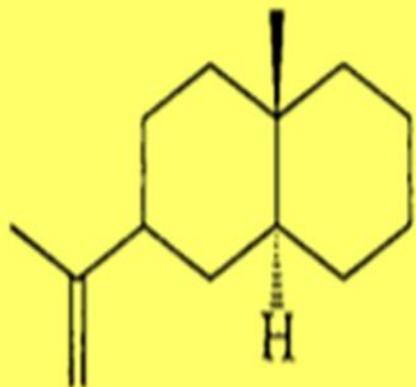


β -пинен
(масло сосны)

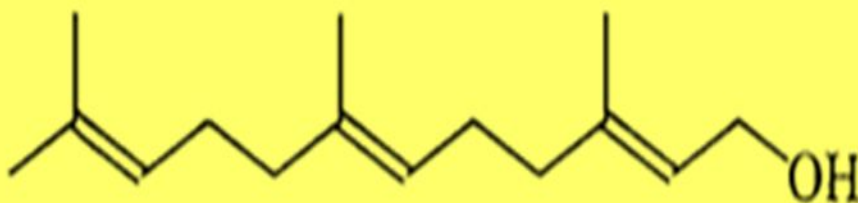


камфора
(масло камфорного
дерева)

ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

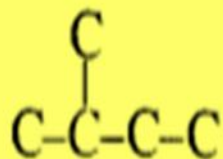


α -селинен (масло сельдерея)



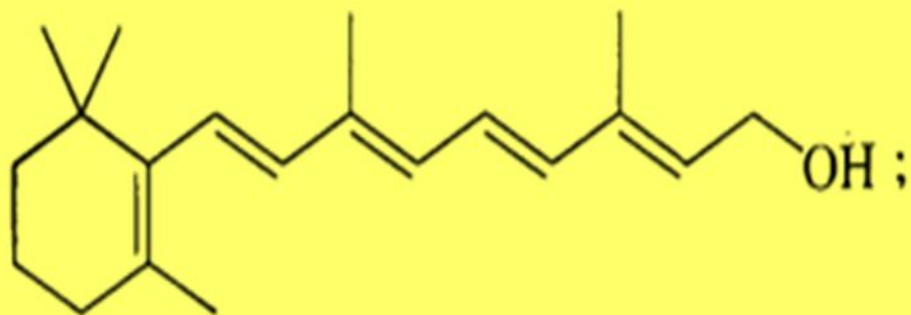
фарнезол (масло цветов ромашки)

Хотя показанные соединения заметно различаются по строению, всех их объединяет принадлежность к группе монотерпенов: каждая из структур имеет в своем составе два изопреновых фрагмента



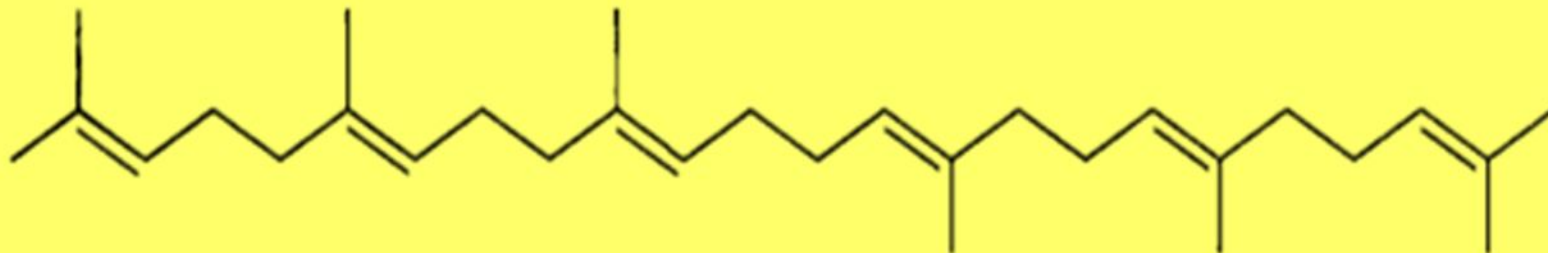
ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

соединения C_{20} – к группе дитерпенов (четыре изопреновые единицы)



витамин А (содержится в рыбьем жире)

соединения C_{30} образуют группу тритерпенов (шесть изопреновых фрагментов)



сквален (масло печени акулы)

ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

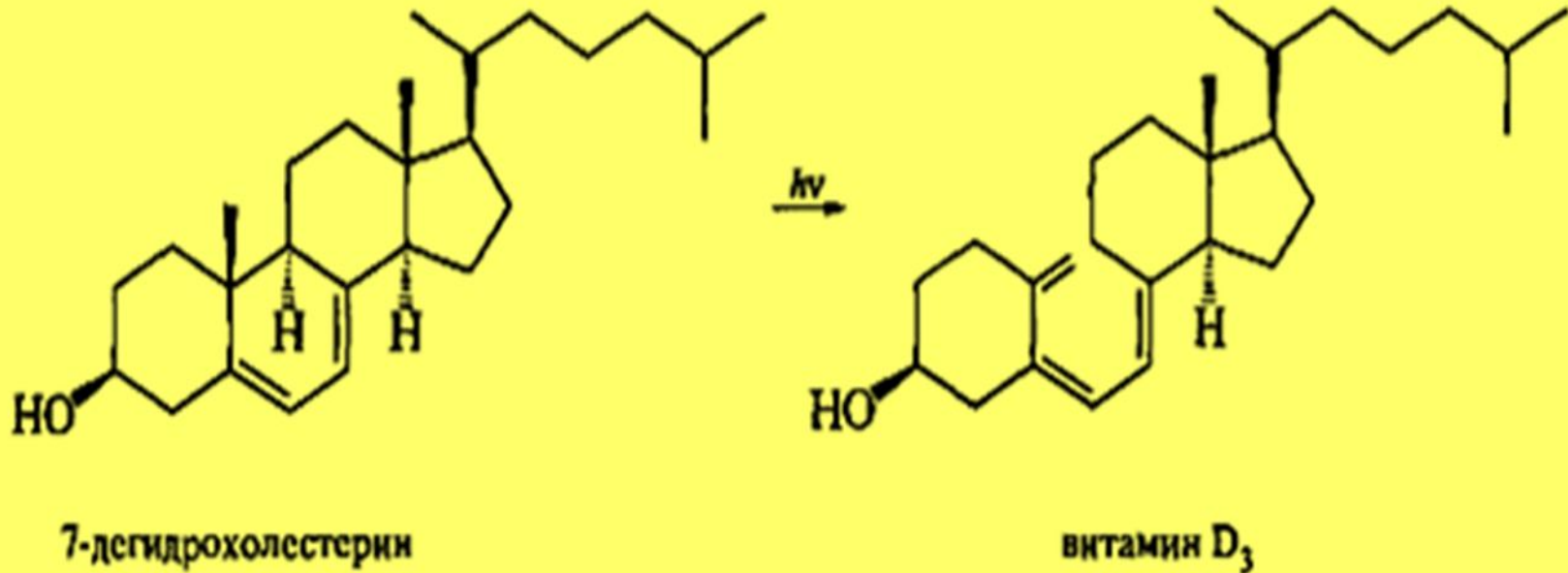
Все названные терпеноиды являются природными соединениями растительного или животного происхождения. Общими чертами обладают не только структуры терпенов, поскольку они построены из одних и тех же изопреновых фрагментов C₅. Терпены имеют общие биохимические пути синтеза.

Важно при этом, что первые стадии биосинтеза терпенов лежат в основе синтеза еще одной многочисленной группы природных соединений - стероидов.

ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

В наибольшем количестве в организме человека присутствует холестерин: ~200 г этого стероида содержится во взрослом организме. Именно холестерин является источником других стероидов, участвующих в различных биохимических процессах. При его ферментативном окислении образуется 7-дегидрохолестерин, из которого при облучении солнечным светом образуется витамин D3, препятствующий развитию рахита у детей.

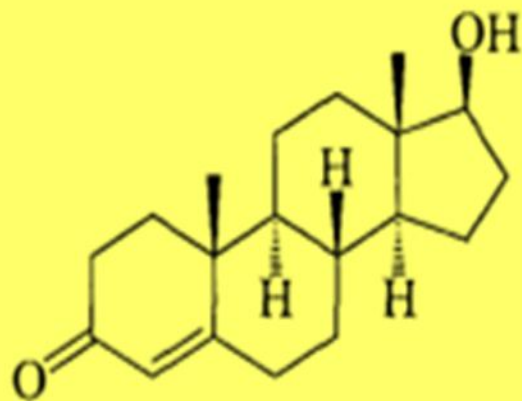
ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ



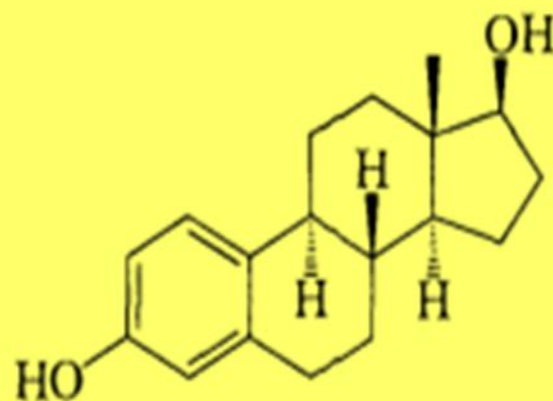
Ниже показаны некоторые другие стероиды, выполняющие важнейшие функции в организме.

Тестостерон – главный половой мужской гормон. Он ответствен за нормальное развитие мужских признаков: укрепление мускулатуры, басовитый голос, рост волос на теле.

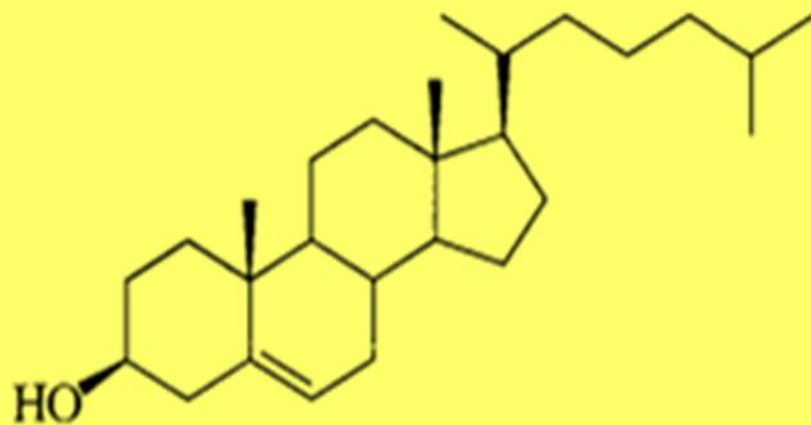
ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ



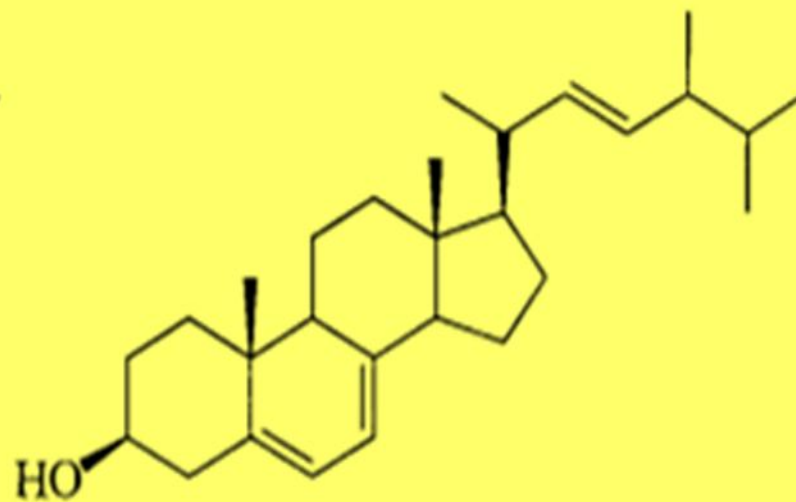
тестостерон



эстрадиол



холестерин

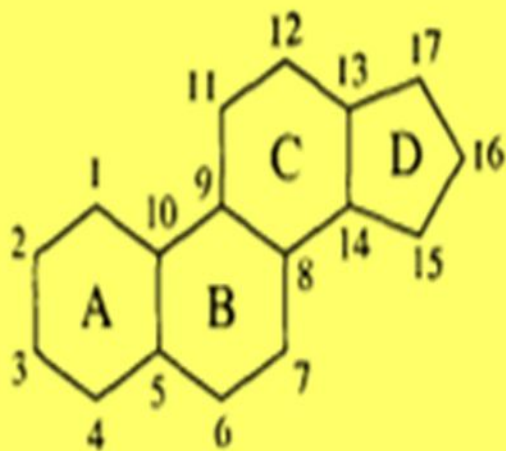


эргостерин

ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

Тестостерон также образуется из холестерина и является предшественником эстрадиола - главного женского полового гормона. Этот гормон ответствен за регуляцию менструального цикла и процесс деторождения. И тестостерон, и эстрадиол как истинные гормоны содержатся в организме в ничтожных количествах - сотые доли грамма.

Особенностью стероидов является наличие в их молекулах тетрациклической системы циклопентанопергидрофенантрена.



ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

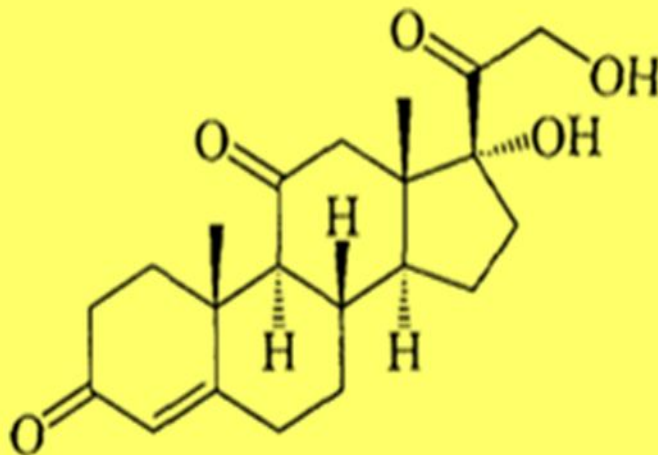
Подчеркивая несомненную ценность холестерина для организма человека, надо отметить и связанные с ним проблемы. Избыток холестерина ведет к серьезному заболеванию - атеросклерозу, поскольку именно этот стероид является основным материалом бляшек, образующихся на стенках артерий и препятствующих нормальному кровообращению.

Неудивительно, что столь популярной стала диета, обеднённая холестерином. Соблюдая эту диету, не следует, однако, забывать, что вредным может быть только избыток холестерина.

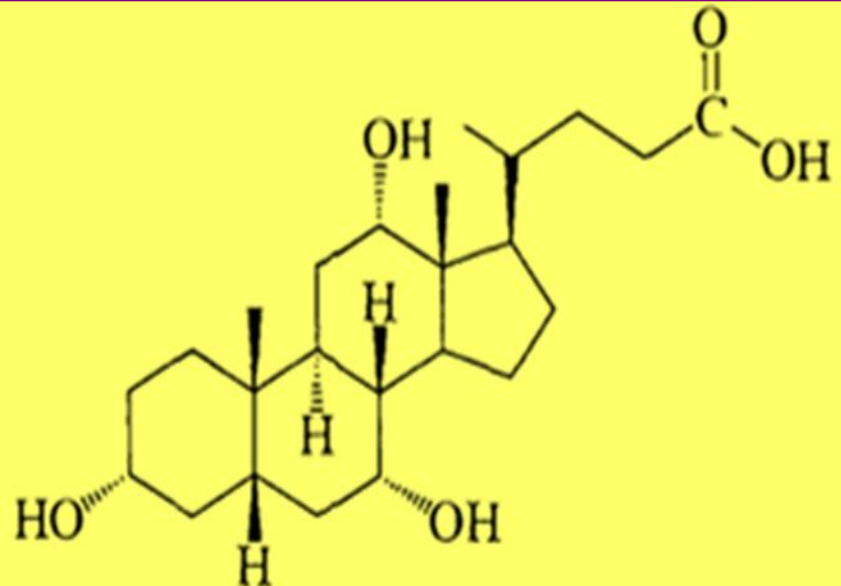
ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

Кортизон относится к группе кортикостероидов. Он обладает жаропонижающим действием, особенно при лечении ревматоидного артрита.

Холевая кислота входит в группу холевых (желчных) кислот, обладает свойствами поверхностно-активного вещества и регулирует жировой обмен в организме.



кортизон



холевая кислота

4. Прочие БИС

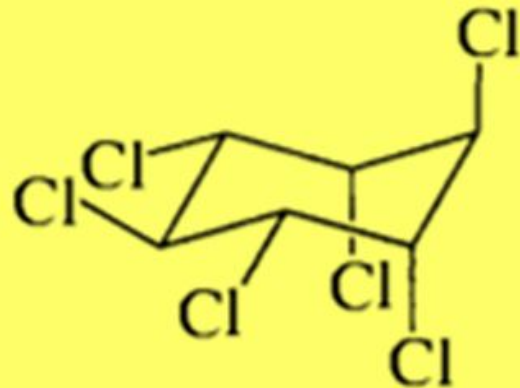
ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Галогенпроизводные углеводородов с большим трудом подвергаются в природе каким-либо превращениям и создают поэтому значительные экологические проблемы.

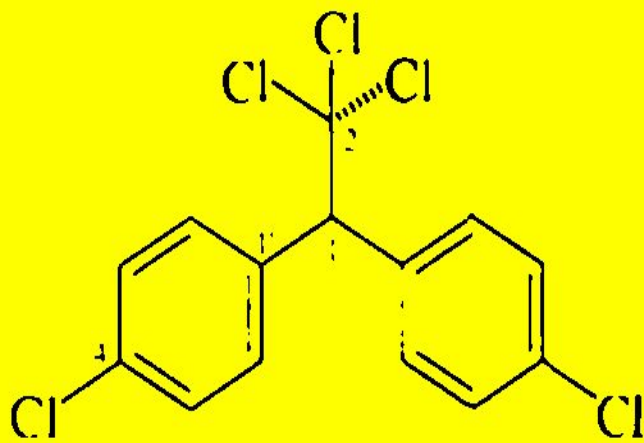
В последние годы применение гексахлорана запрещено. Он устойчив в физиологических условиях, способен накапливаться в живом организме и является весьма токсичным.

По тем же причинам запрещено применение 1,1-ди(4'-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтана (ДДТ).

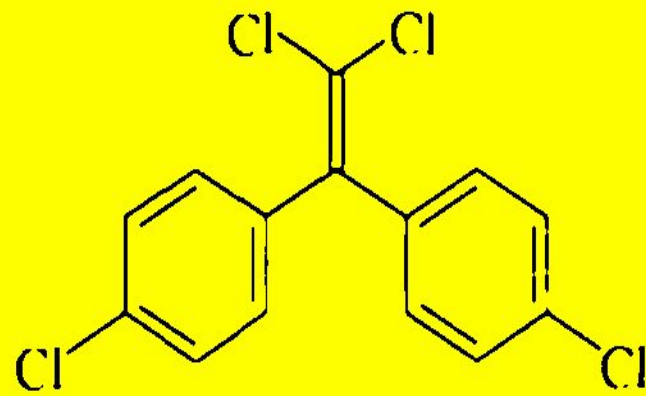
ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ



гексахлорциклогексан
(гексахлоран, γ -изомер)



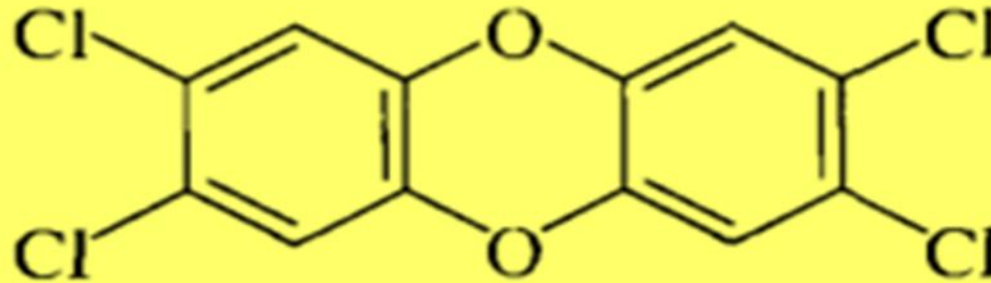
ДДТ



метаболит

4. Прочие БИС

Обсуждая проблемы окружающей среды, нельзя обойти вниманием диоксин:



диоксин

По данным, полученным на мышах, диоксин в 2000 раз токсичнее стрихнина и в 15000 раз токсичнее цианида натрия. Однако человек значительно устойчивее к действию диоксида.

По крайней мере, неизвестны факты гибели людей из-за отравления этим соединением. Сообщается, вместе с тем, о его онкологической опасности.

Среди серьезных заболеваний, определённо вызываемых диоксином, в настоящее время называют кожное заболевание "хлоракне". Получены данные и о его мутагенных свойствах.