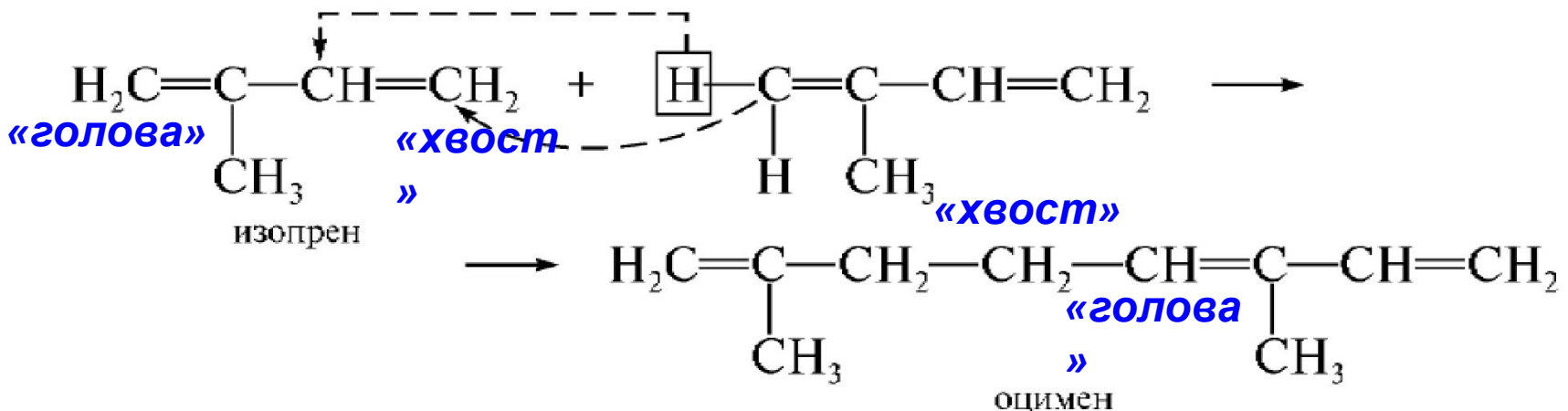


# Терпены

- **Терпены** — группа липидов или жироподобных веществ природного происхождения, которая включает в себя терпеновые углеводороды и их кислородсодержащие производные (спирты, альдегиды, кетоны), называемые **терпеноидами**
- **Изопреновое правило** (Ружичка 1921г. чешский учёный):

Молекулы любого терпена можно мысленно разделить на фрагменты воспроизводящие



# Классификация Терпенов

1) По количеству изопреновых звеньев

Общая формула  $(C_5H_8)_n$

1)  $n = 2 \rightarrow C_{10}H_{16}$  – монотерпены

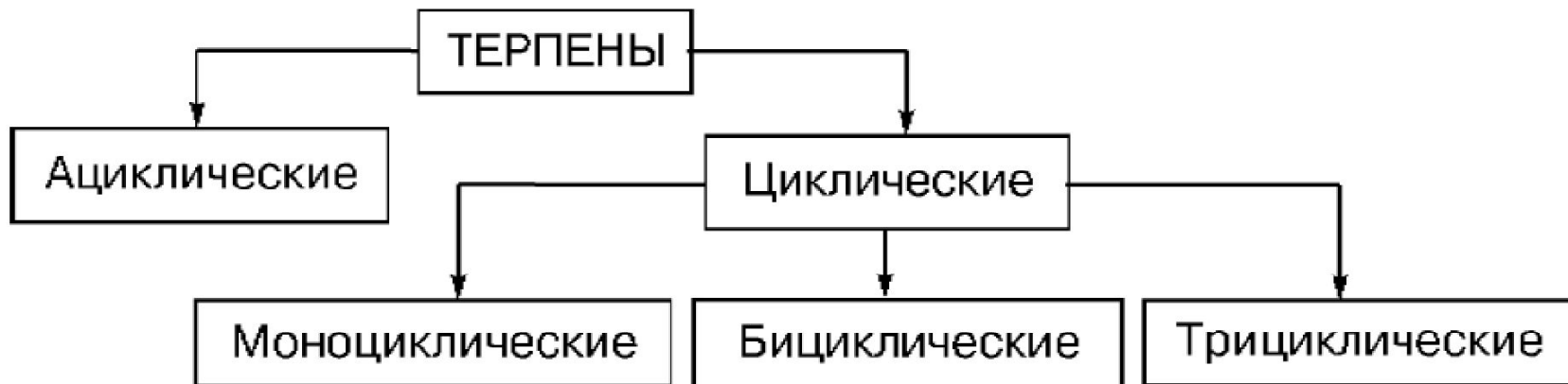
2)  $n = 3 \rightarrow C_{15}H_{24}$  – сесквитерпены

3)  $n = 4 \rightarrow C_{20}H_{32}$  – дитерпены

4)  $n = 6 \rightarrow C_{30}H_{48}$  – тритерпены

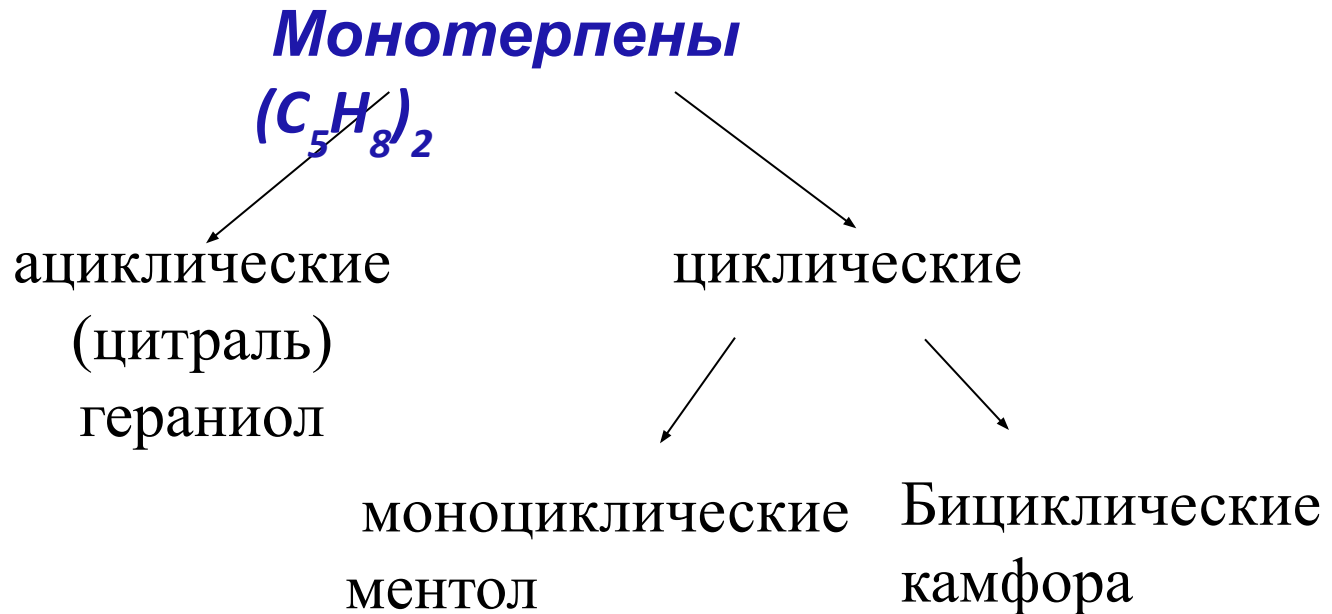
5)  $n = 8 \rightarrow C_{40}H_{64}$  – тетратерпены

2) По наличию или отсутствию циклов, по количеству имеющихся циклов



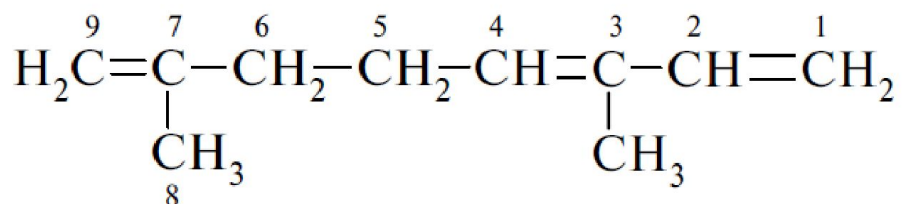
# Монотерпены ( $C_5H_8$ )<sub>2</sub>

Физические свойства монотерпенов: жидкости, окисляются по двойным связям на воздухе, обладают характерным запахом

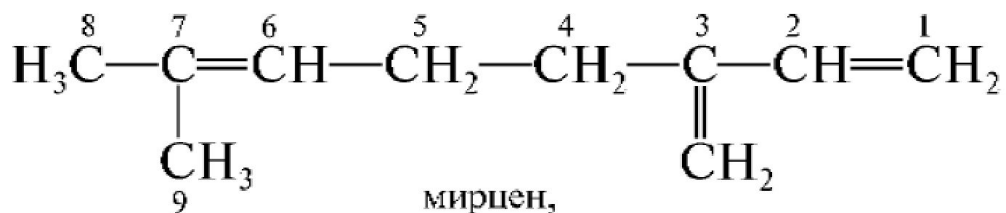
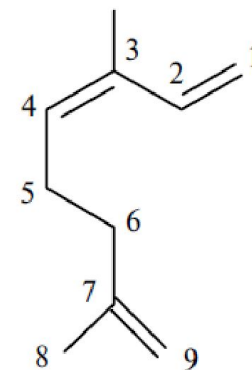


# Ациклические терпены

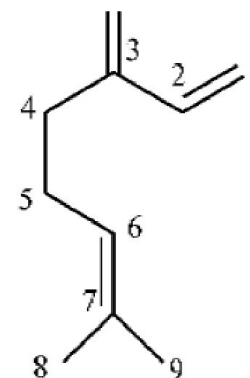
В основе углеродного скелета ациклических терпенов лежат структуры изомерных димеров изопрена — **оцимена** и **мирцена**:



оцимен,  
3,7-диметилоктатриен-1,3,7

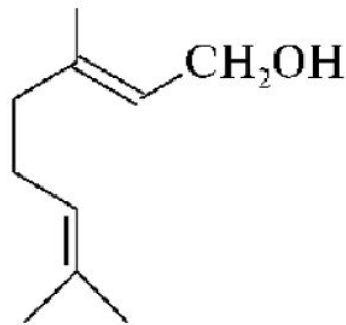


мирцен,  
7-метил-3-метиленоктадиен-1,6

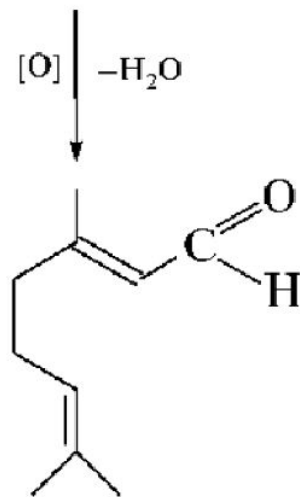


Смесь *цис*- и *транс*-изомеров цитраля — желтая маслянистая жидкость с антисептическим, болеутоляющим, противовоспалительным действиями, используется в офтальмологии

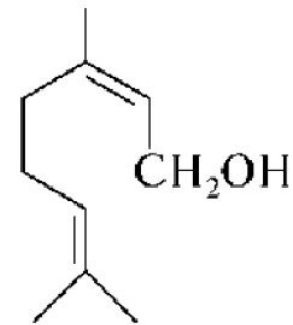
# Ациклические терпены



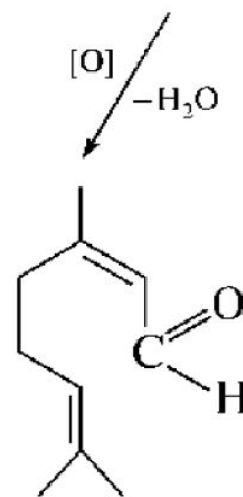
гераниол,  
*цис*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1



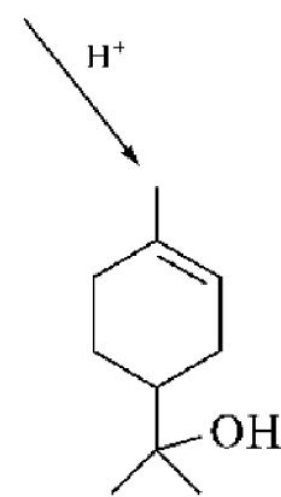
цитраль А, гераниаль,  
*цис*-3,7-диметил-2,6-октадиеналь



нерол,  
*транс*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1



цитраль В, нераль,  
*транс*-3,7-диметил-2,6-октадиеналь



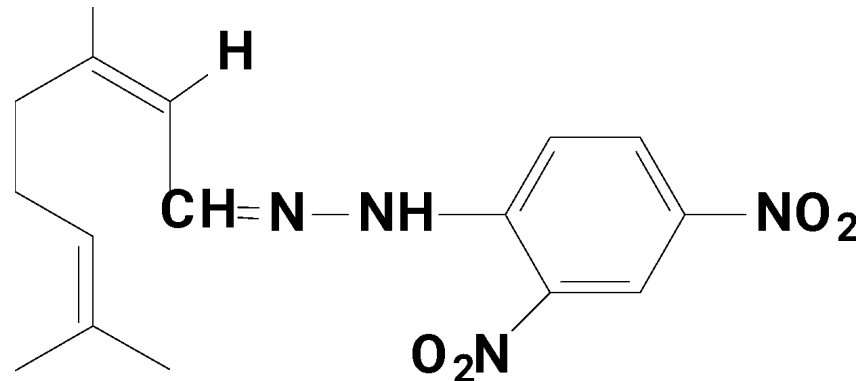
$\alpha$ -терпинеол

Смесь *цис*- и *транс*-изомеров цитраля — желтая маслянистая жидкость с антисептическим, болеутоляющим, противовоспалительным действиями, используется в офтальмологии

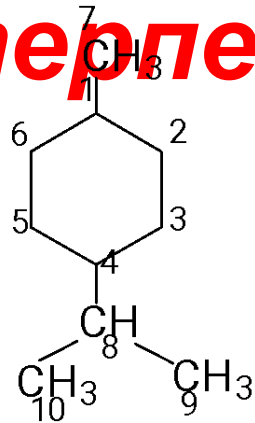
# Идентификация изомеров с 2,4-

## динитрофенилгидразином

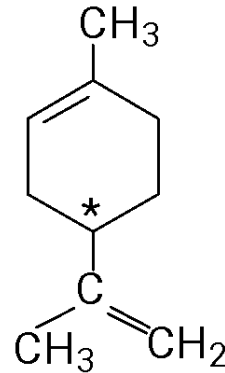
- $A_N - H_2O$   
по альдегидной  
группе



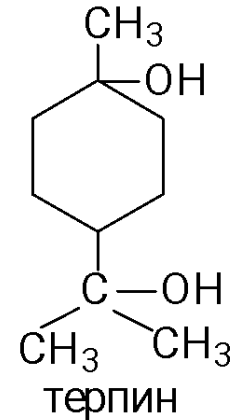
# Моноциклические терпены



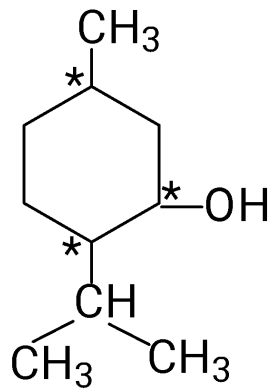
ментан (основа)  
(в природе не существует)  
(синтез из цениола)



лимонен  
(в корочках citrusовых)  
D- и α- изомеры



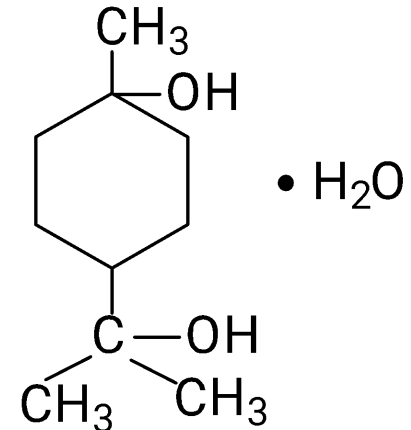
терпин  
2<sup>x</sup> атомный спирт  
получают из пинена



ментол

$N = 2^3$  имеет 8 стереомеров

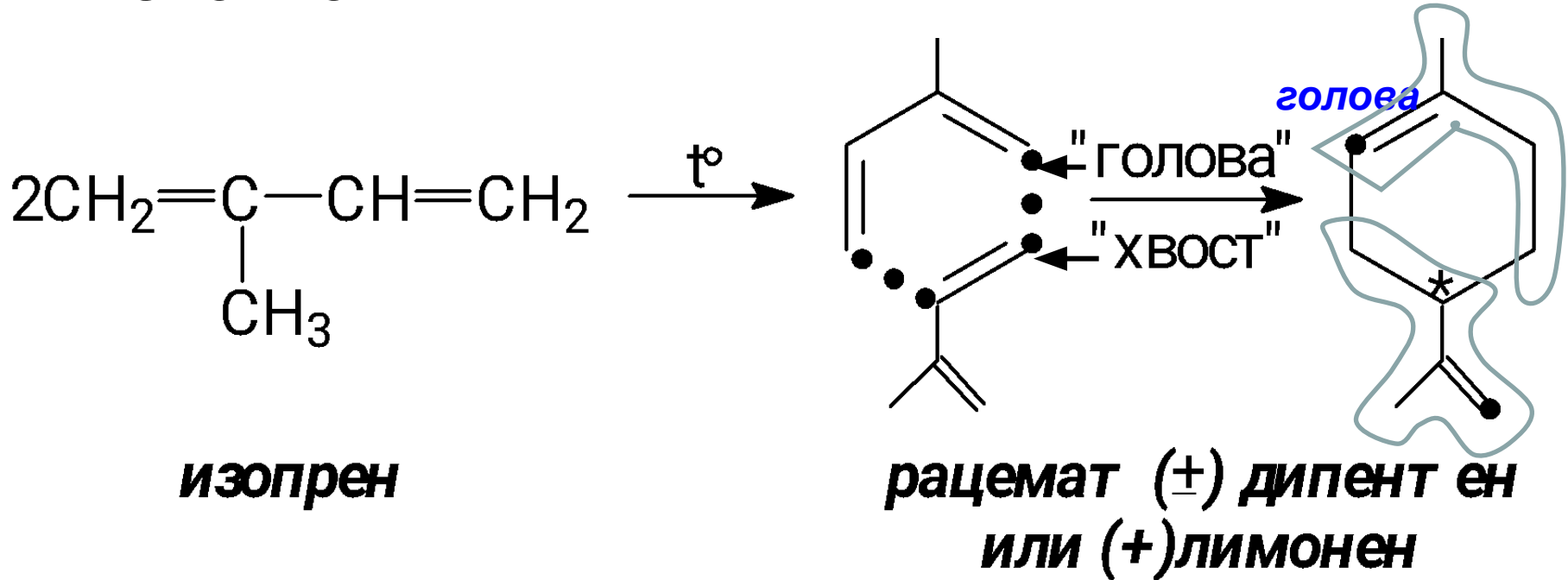
асептик, для лечения горла,  
НОСОГЛОТКИ



терпин гидрат

# Синтез лимонена

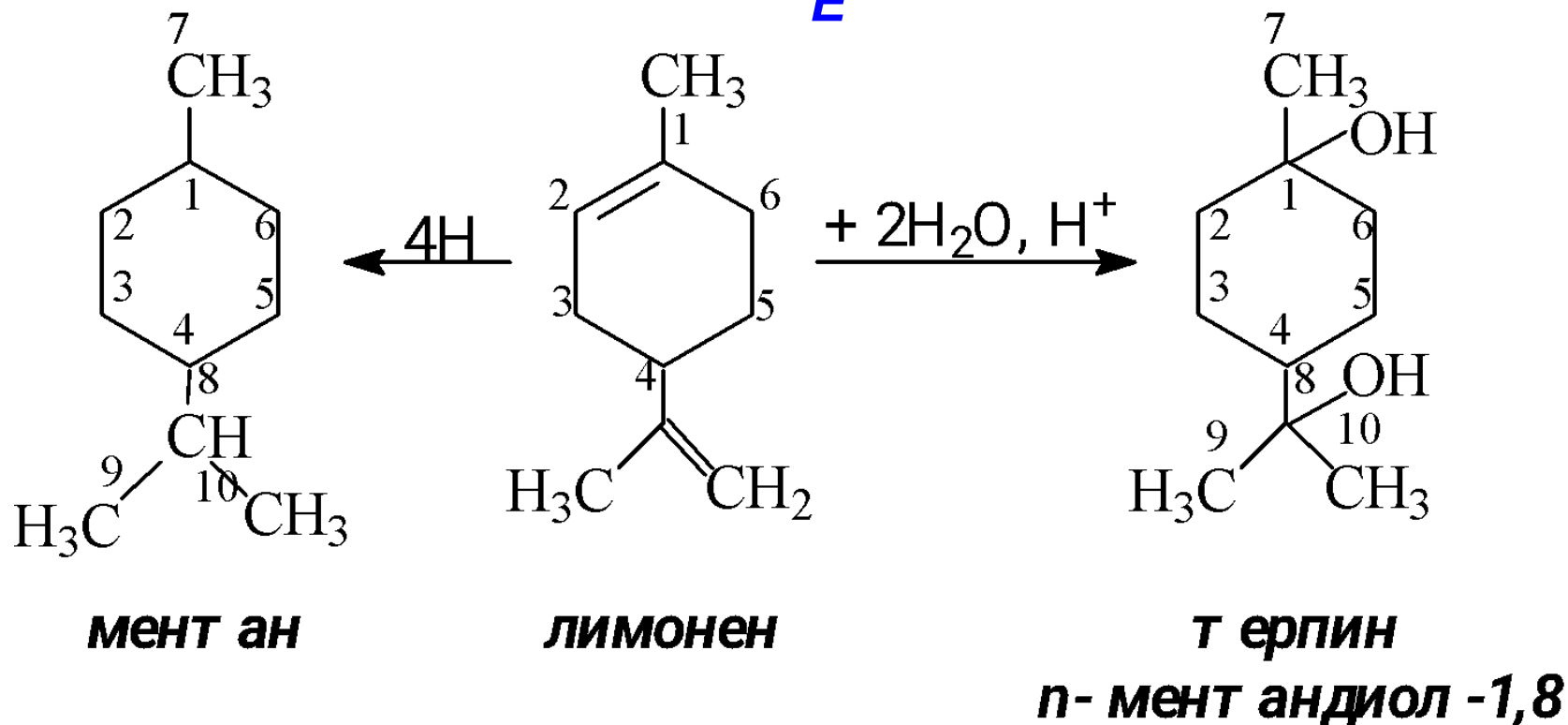
- Дитерпен, состоит из 2-х изопреновых звеньев





# Производные лимонена

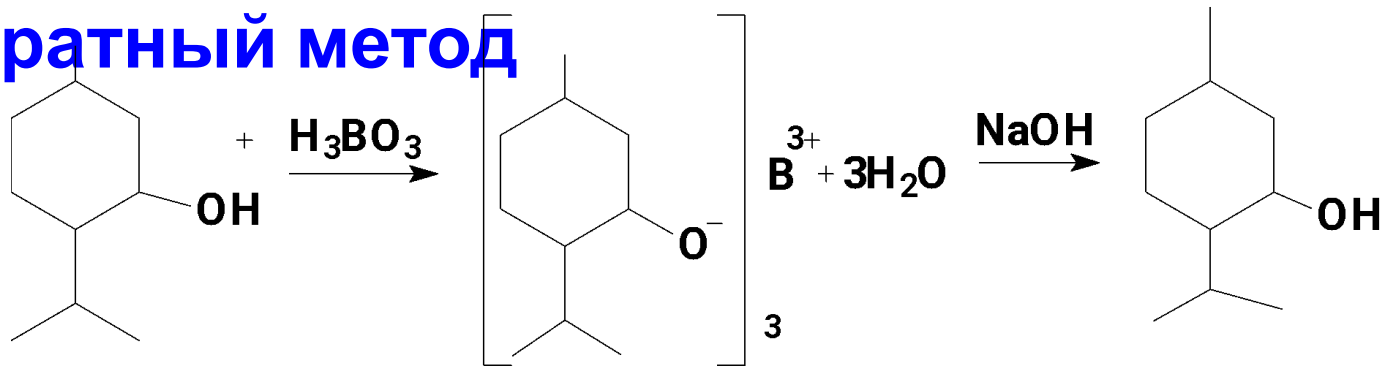
- Гидратация, гидрирование по двойным связям  $A_E$



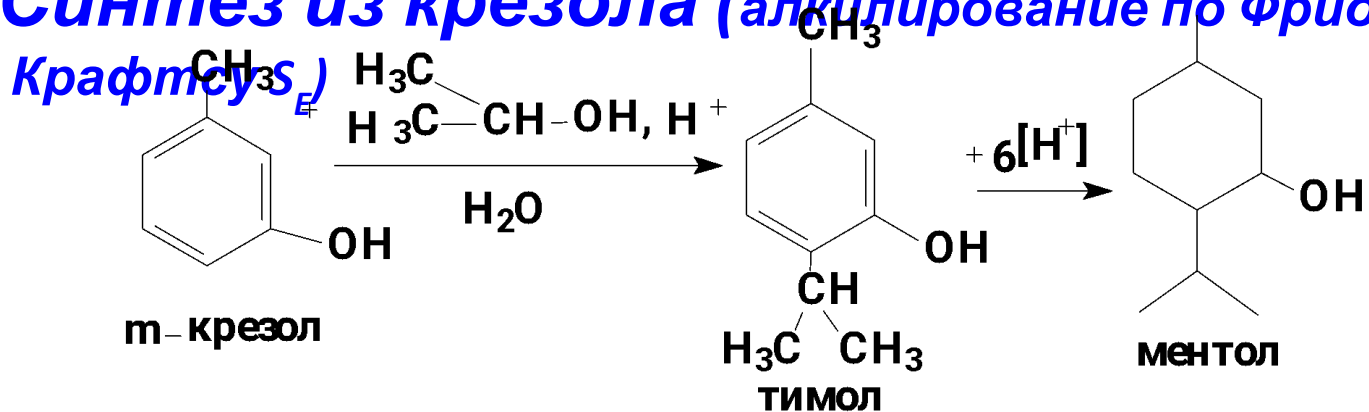
# Способы получения ментола

**1. Вымораживание мятного масла** (охлаждают до -16 или до -20) Кристаллы ментола отжимают и перекристаллизовывают

## 2. Боратный метод



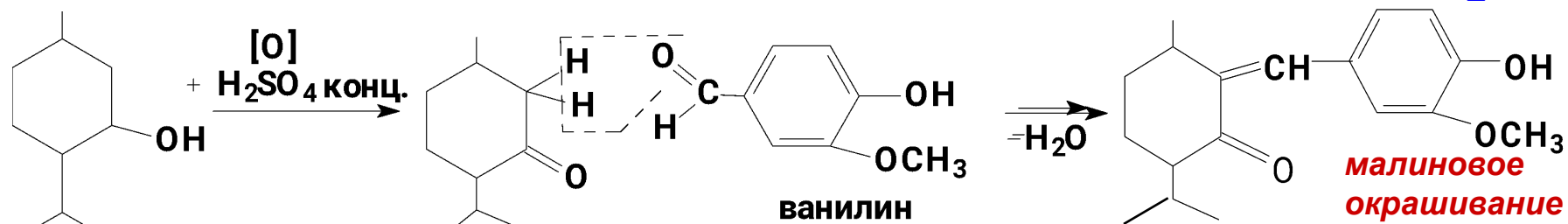
## 3. Синтез из крезолов (алкилирование по Фриделю-Крафтсу)



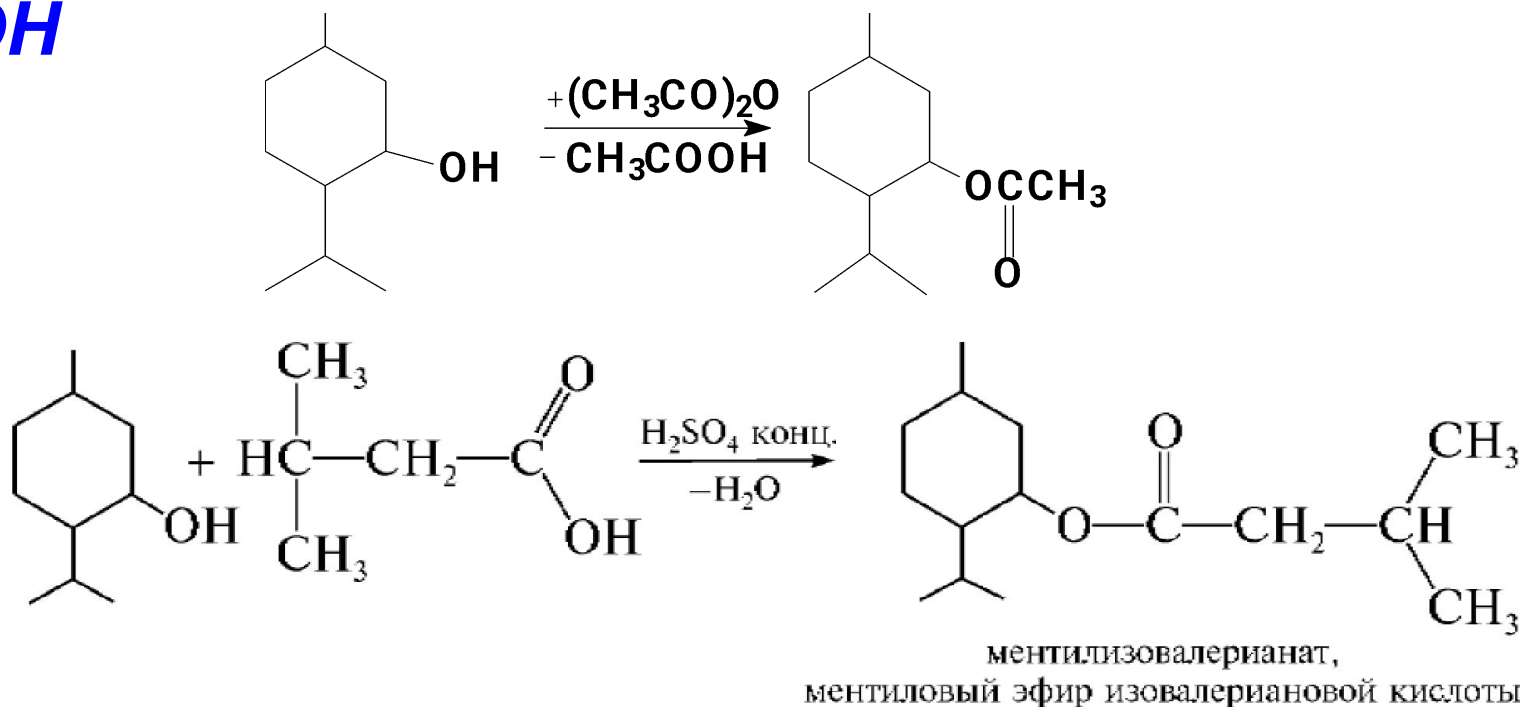
# Химические свойства

## ментола

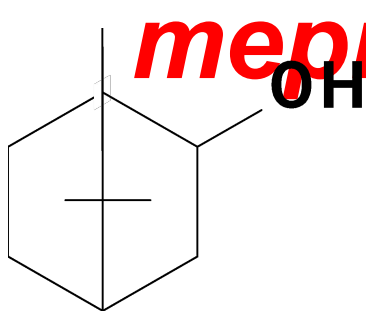
- Реакция с ванилином по ФГ: подвижная  $-CH_2-$



- Реакция этерификации по ФГ: спиртовый  $-OH$

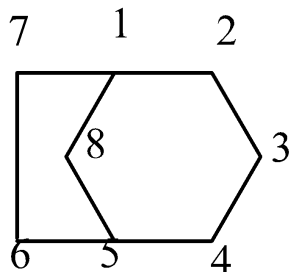


# Бициклические терпены

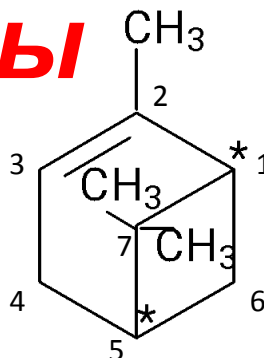


*борнеол*

1,7,7-триметил  
бицикло [2,2,1]  
гептанол-2

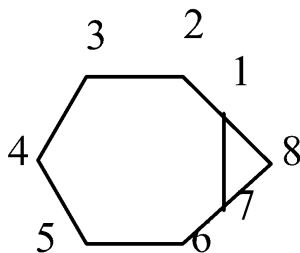


бицикло[3.2.1]октан

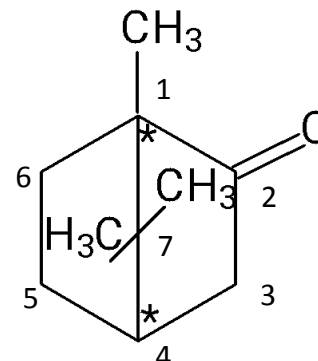


левоврац.

α-пинен – главная  
составляющая скипидара  
2,7,7-триметилбицикло  
[3,1,1]гептен-2

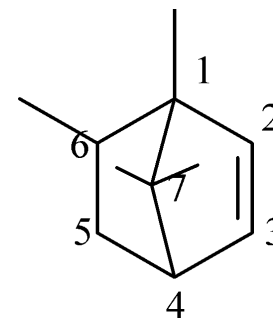


бицикло[5.1.0]октан



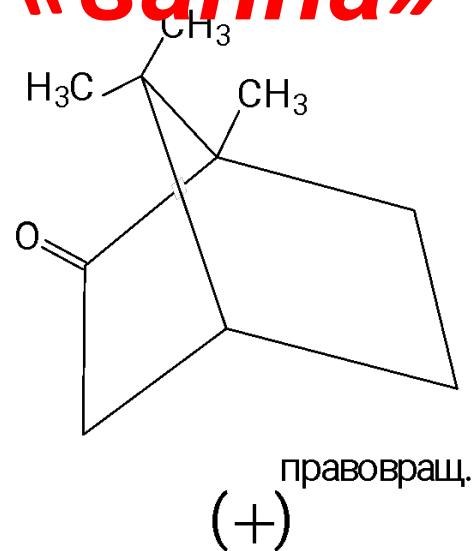
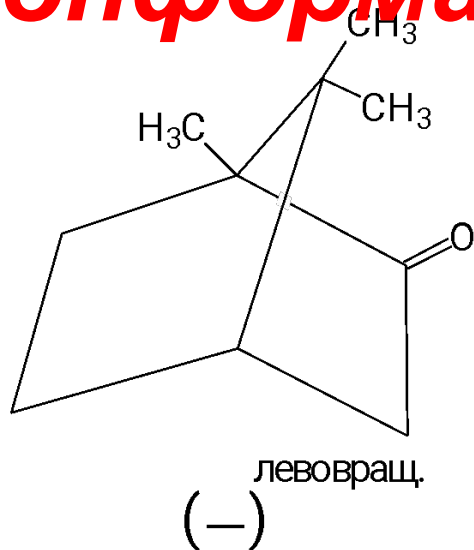
камфора

1,7,7-триметилбицикло  
[2,2,1]гептанон-2



1,6,7,7-тетраметил-  
бицикло [2.2.1]гептен-2

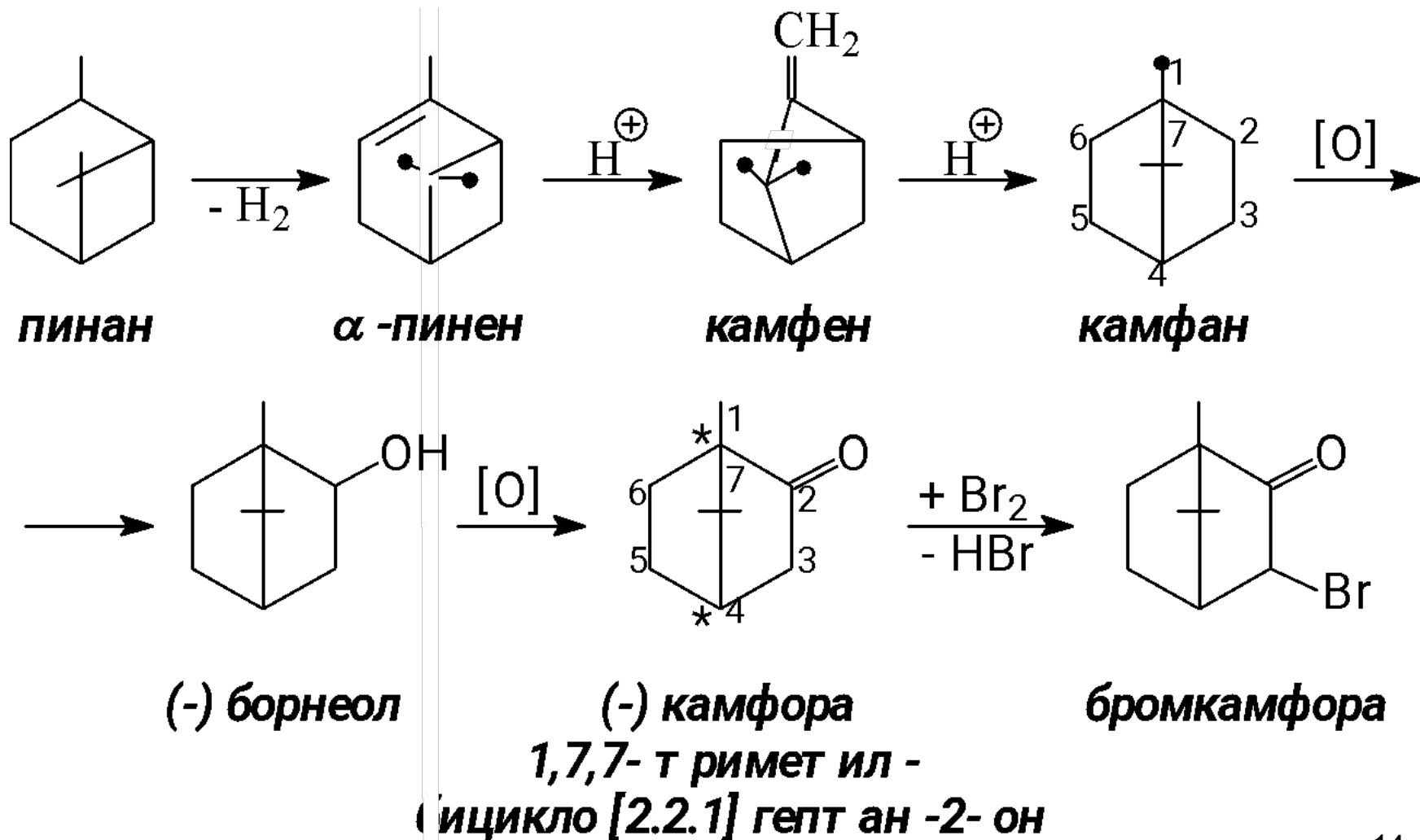
# Стереοизомеры камфоры конформация «ванна»



Природная камфора правообрацающая (+);  
синтетическая – рацемат; из борнеола  
синтезируют левообрацающая (-)

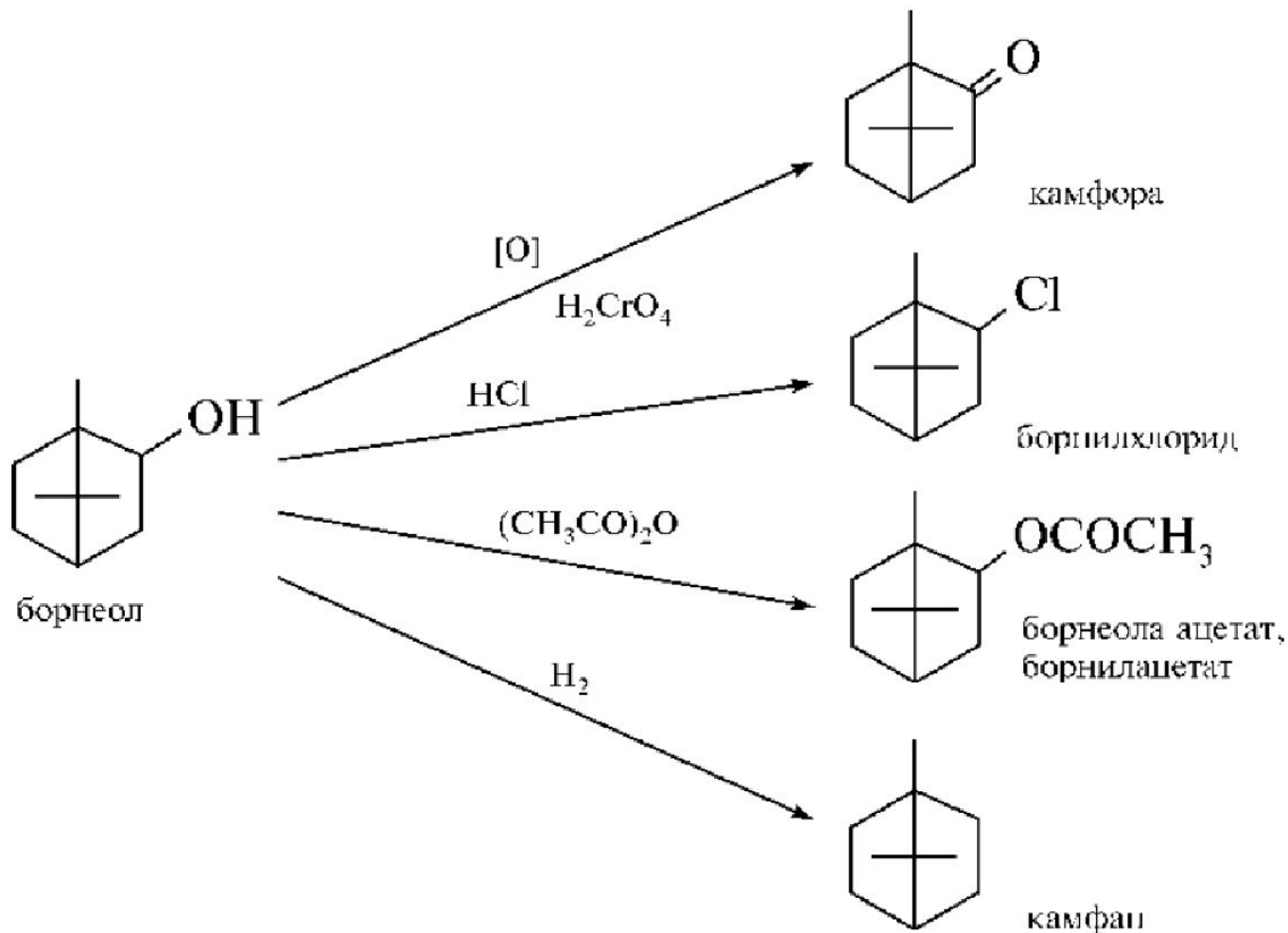
# Получение камфоры

## • Из пинана



# Химические свойства борнеола

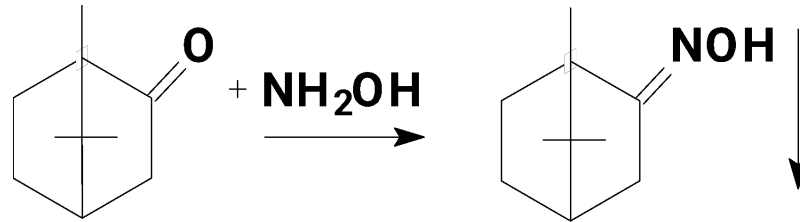
- Реакции окисления, замещения,  
эп



# Химические свойства

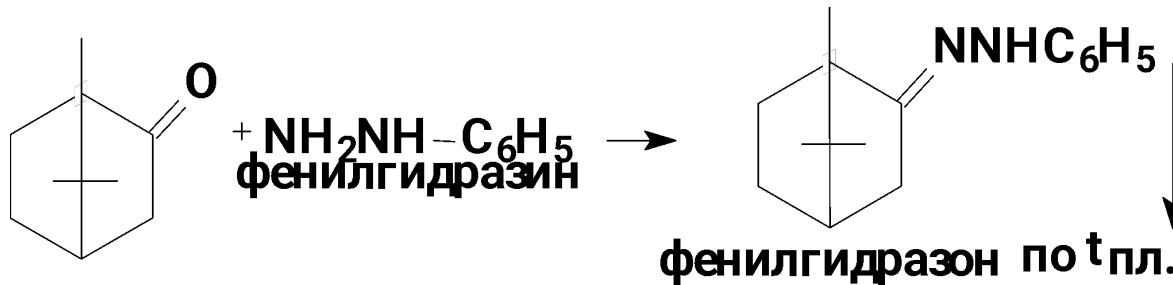
## камфоры

1. Образование оксимов, по ФГ: кетогруппа



оксим по  $t_{\text{пл}}$

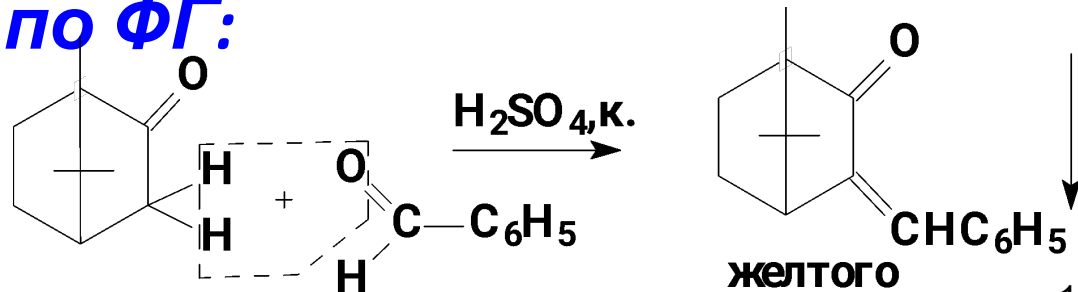
2. Образование гидразонов, по ФГ: кетогруппа



фенилгидразон по  $t_{\text{пл}}$

3. Взаимодействие с ароматическими альдегидами, по ФГ:

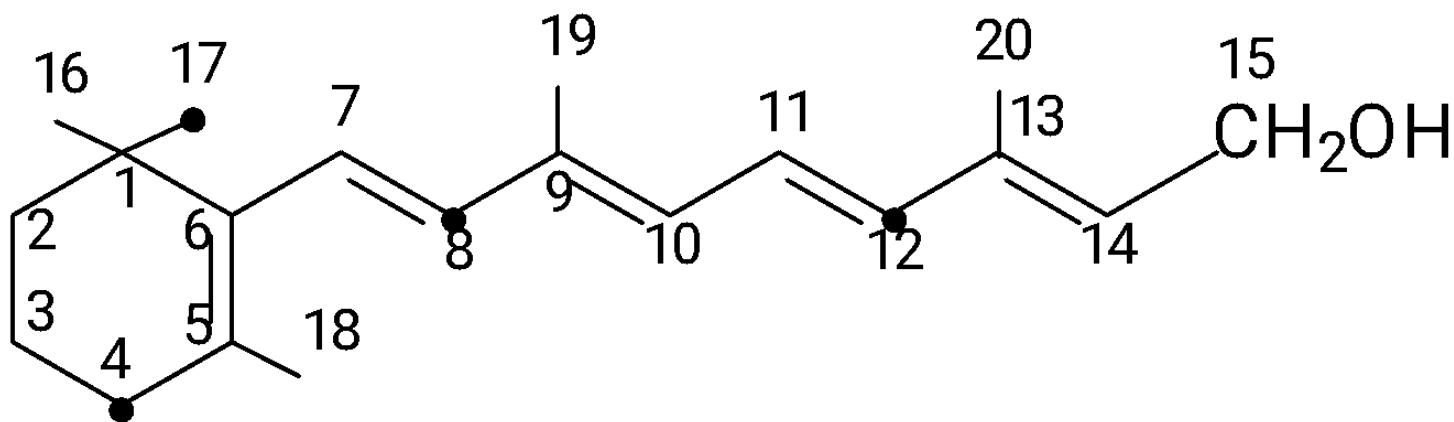
подвижная  $-\text{CH}_2-$



желтого

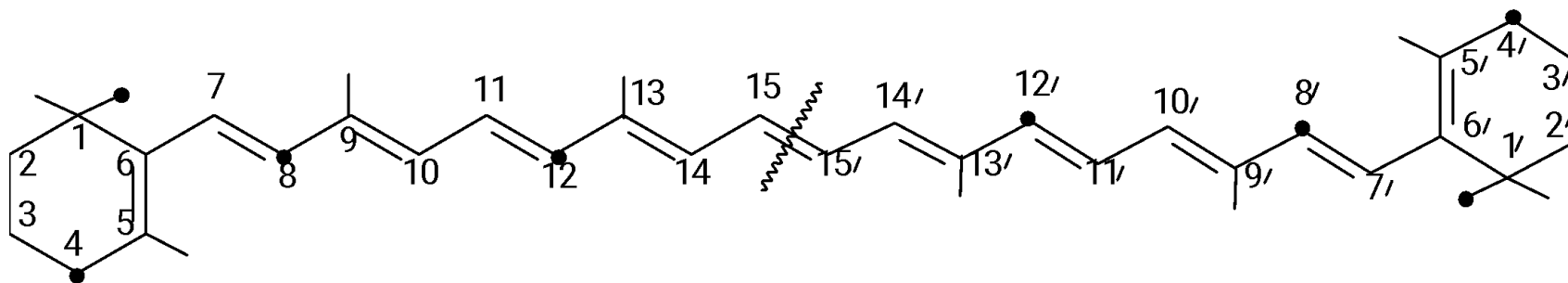


# Дитерпены $C_{20}H_{32}$ Retinol (Vit. A)



**т ранс -9,13- димет ил -7 - (1,1,5 - т римет ил -  
циклогексен -5 -ил - 6)- нонат ет раен -7,9,11,13 - ола -15**

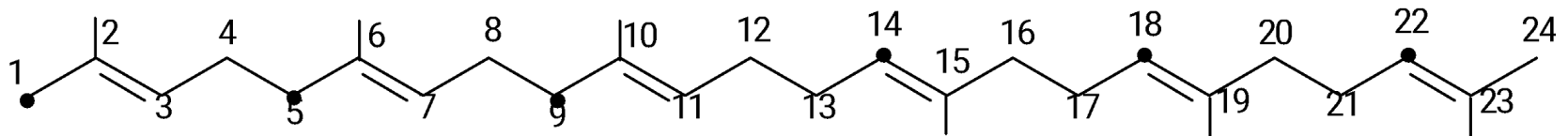
# Тетратерпены $C_{40}H_{64}$



***$\beta$  - каротин (провитамин А)***

# Тритерпены $C_{30}H_{48}$

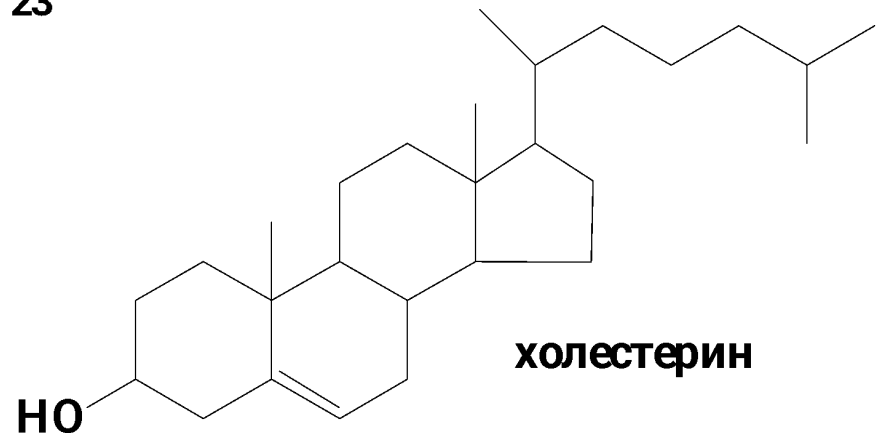
- Сквален - промежуточное соединение при биосинтезе стероидов



**СКВАЛЕН**



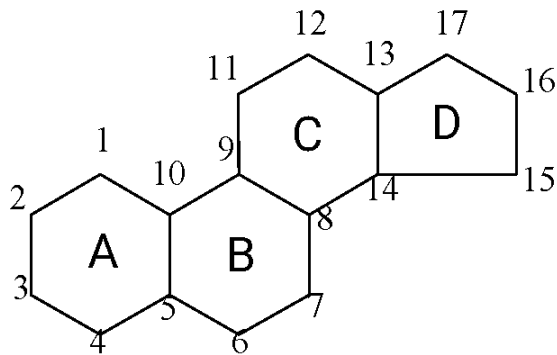
**СКВАЛЕН**



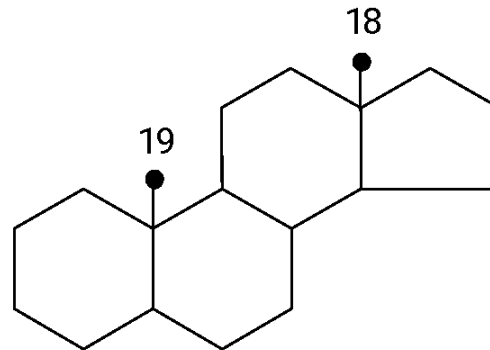
**ХОЛЕСТЕРИН**

# Стероиды

В основе стероидных соединений лежит циклопентанпергидрофенантрен (стеран), состоящий из конденсированной системы полностью гидрированного фенантрена и циклопентана



стеран

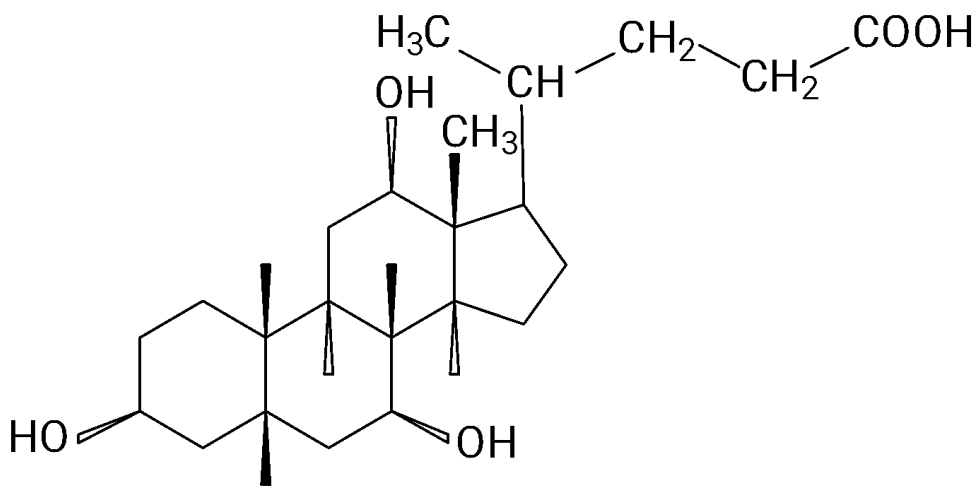
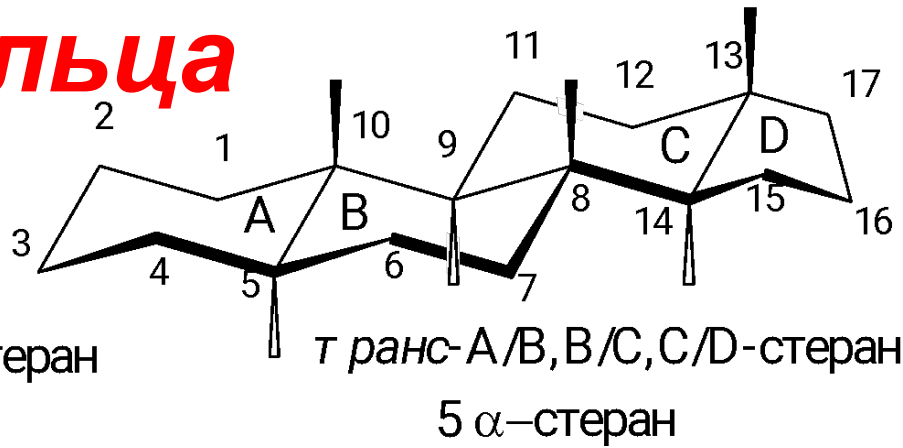
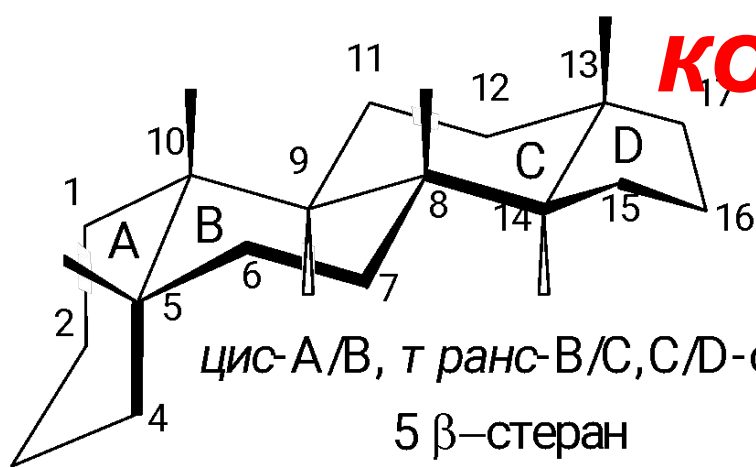


$C_5$ ,  $C_{10}$ ,  $C_9$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_8$ - асимметричные атомы  $C^*$

Ангулярные метильные группы  $C_{19}^{(10)}$  и  $C_{18}^{(13)}$

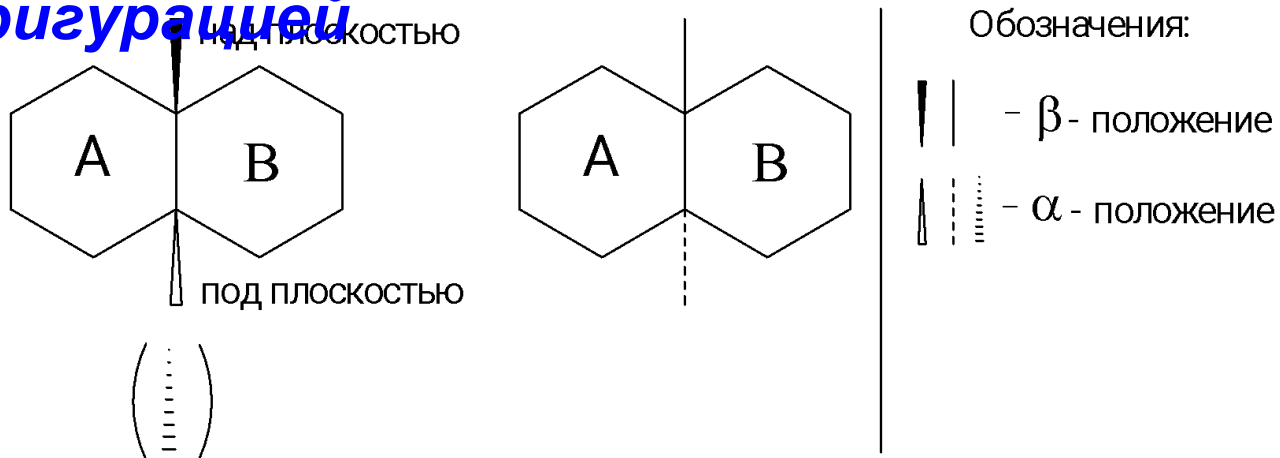
# Стереоизомерия стеранового

## кольца



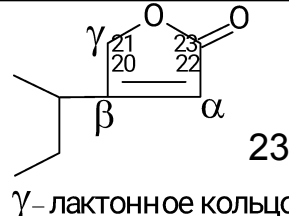
# Номенклатура стероидов

Положение заместителей, находящихся в **цис-конформации** с ангулярными заместителями, т.е. над плоскостью кольца называют  **$\beta$ -конфигурацией**, а в **транс-конформации** с ангулярными заместителями, т.е. под плоскостью –  **$\alpha$ -конфигурацией**

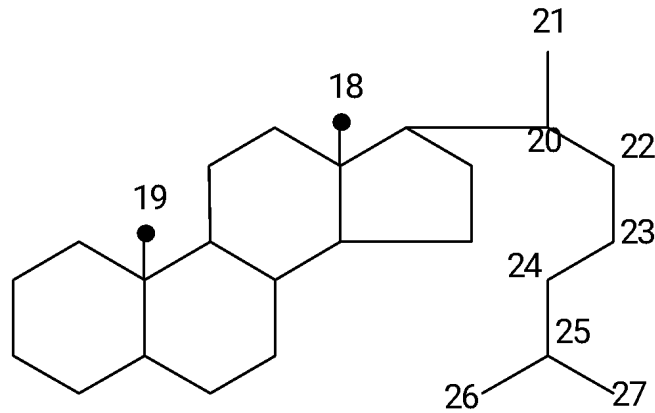


Корень названия- углеводород прегнан, эстран, андростан и т.д. В приставке перечисляются алкильные группы, гидроксилы, галогены с указанием порядкового номера и  $\alpha, \beta$ -конфигурации. В суффиксе указывают кратные связи и кетогруппы с указанием порядкового номера

# Родоначальные структуры стероидов

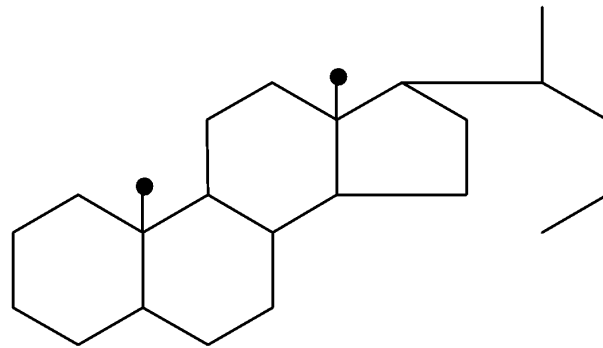
Группа стероидов	Родоначальные структуры	Заместители в ядре гонана, стерана		
		C-10	C-13	C-17
1. Эстрогенные гормон	Эстран	–	CH <sub>3</sub>	–
2. Андрогены	Андростан	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	–
3. Кортикостероиды, гестагены	Прегнан	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<sup>20</sup> <sup>21</sup> CH <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub> C-2
4. Желчные кислоты	Холан	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
5. Стераны	Холестан	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
6. Агликоны сердечных гликозидов	Карден-20(22)-олид	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	

# 1. Стерины в основе лежит: холестеран



27- атомов

# 2. Желчные кислоты: холан

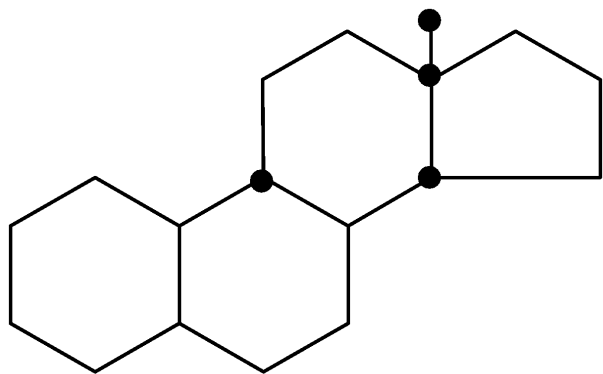


24- атома

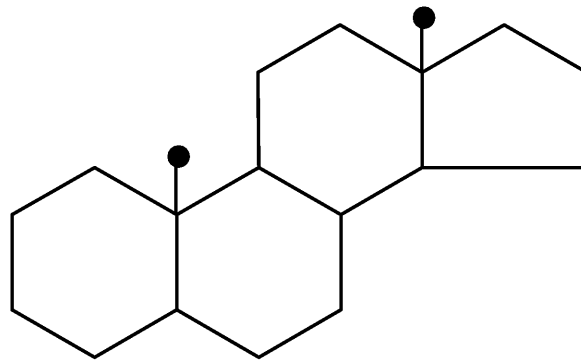


### 3. Половые гормоны:

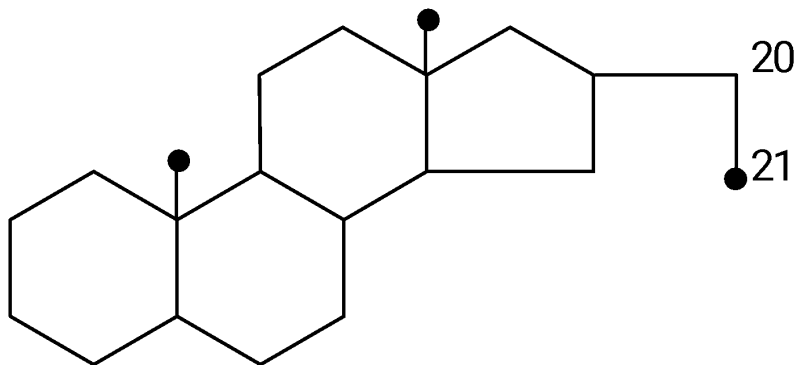
а) Эстрэн



б) Андростан

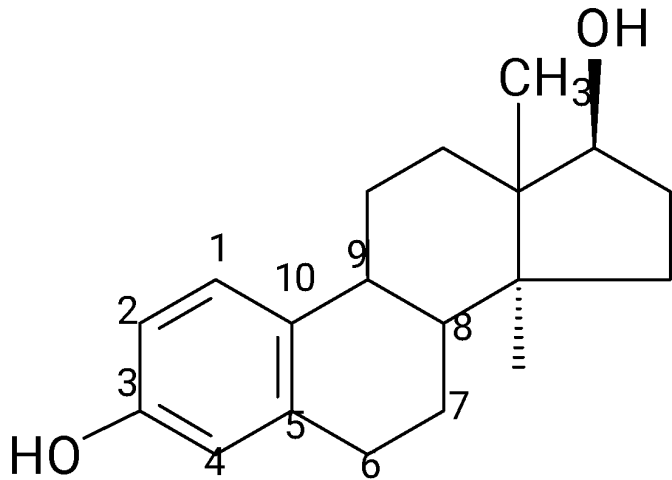
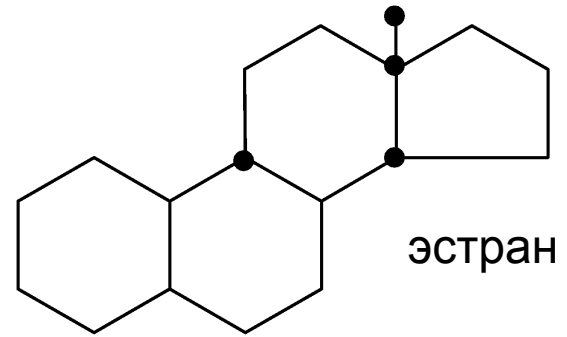


### 4. Прегнан

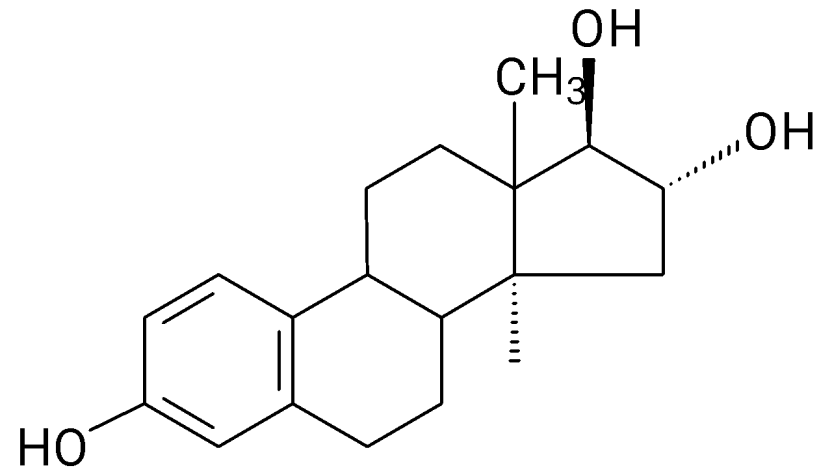


# Гормоны

## 1. Женские половые гормоны

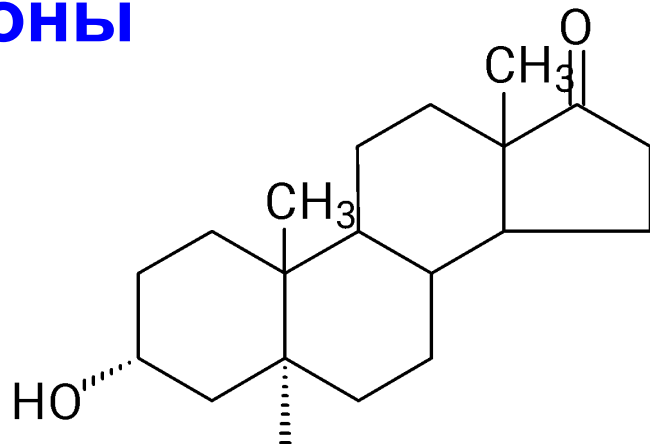


Эстриол: эстратриен-1,3,5-(10)-триол-3,16 $\alpha$ ,17 $\beta$

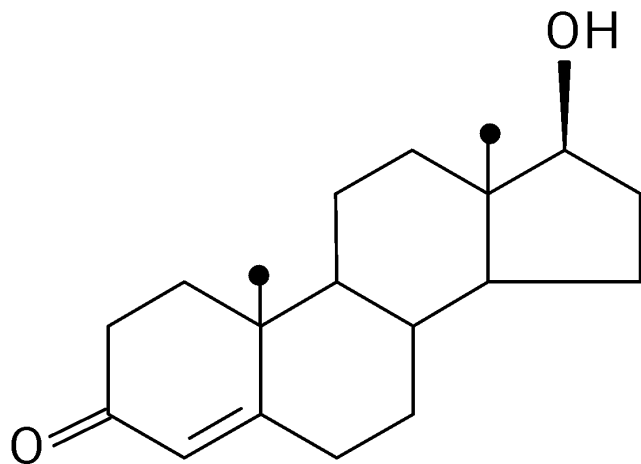


Эстрадиол: эстратриен-1,3,5-(10)-диол-3,17 $\beta$

## 2) Мужские половые гормоны

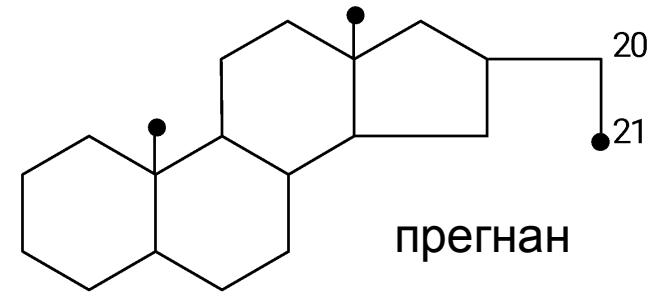


Андростерон: 3α-гидроксил-5α-андростенон-17



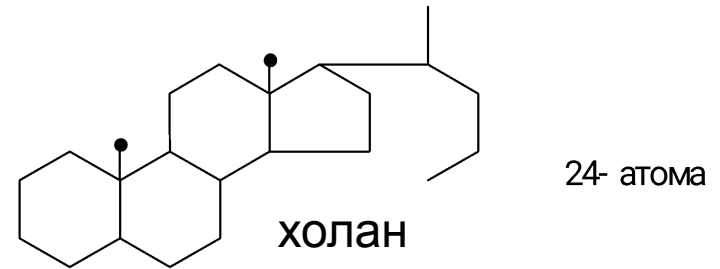
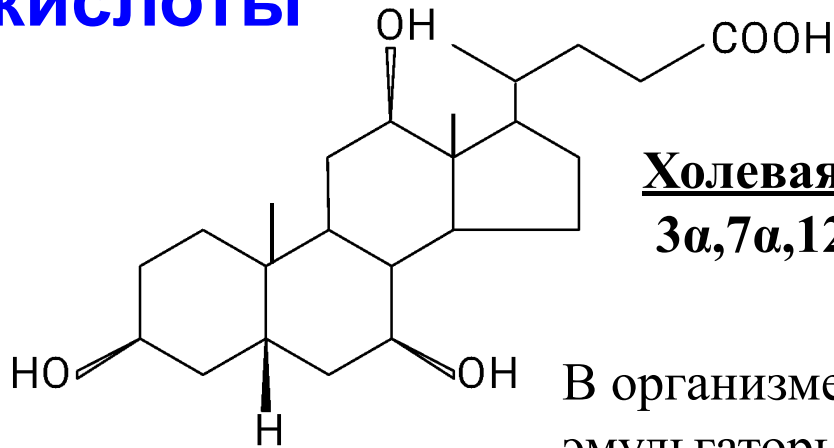
Тестостерон: 17β-гидроксиандростен-4-он-3

### 3) Гормоны коры надпочечников



**Гидрокортизон: 11β, 17α-21-тригидроксипрегнен-4-дион-3,20**

### 4) Желчные кислоты



**Холевая кислота:**

**3α,7α,12α-тригидрокси-5β-холановая кислота**

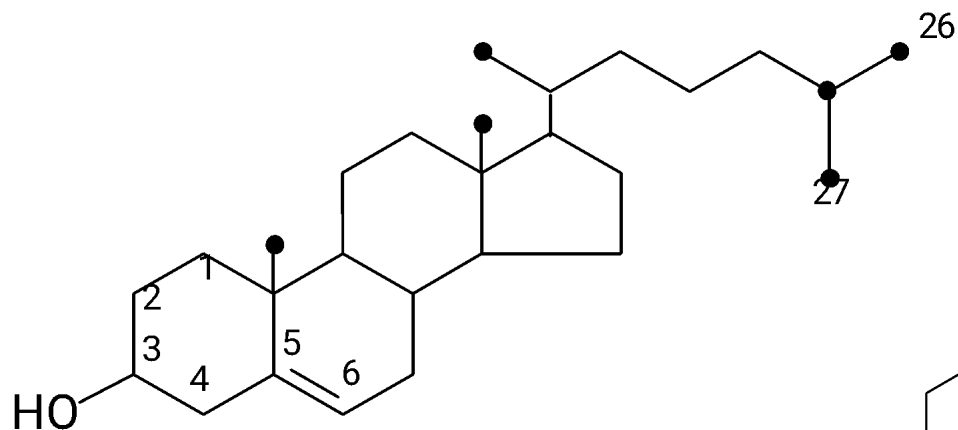
В организме желчные кислоты действуют как эмульгаторы жиров, облегчают их всасывание и переваривание. Характерны реакции для карбоновых кислот и спиртов.

5)

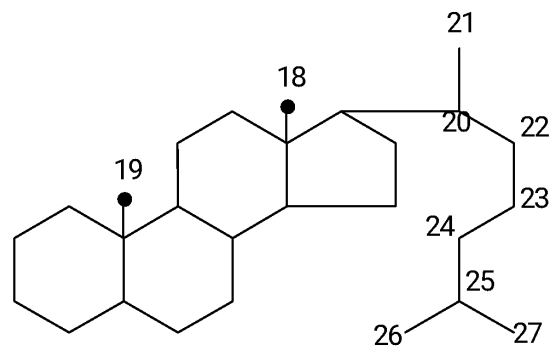
## Холестерин

а) зоостерин (27 атомов) холестерин (в мозге, печени животных)

б) фитостерин (28 атомов) эргостерин содержится в дрожжах (вит. D)



**3β-Гидроксихолестен-5(6)**



**холестан**

27- атомов

# Сердечные гликозиды

- 3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Дигидроксикарден-20(22)-олид

