

Л-4. Соединения карбоциклического ряда

Вопросы

- 1. Типы циклических соединений**
 - 1.1. Циклы предельные**
 - 1.2. Циклы непредельные**
- 2. Ароматические соединения**
 - 2.1. Реакции замещения - электрофильного**
 - 2.2. Реакции замещения - нуклеофильного**
- 3. Биохимические функции**

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. Типы циклических соединений

Циклические соединения делятся на карбоциклические и гетероциклические соединения.

Циклы карбоциклических соединений построены только из атомов углерода.

Циклы гетероциклических соединений включают атомы и других элементов: серы, азота, кислорода и др.

Карбоциклические соединения включают два ряда: алициклический и ароматический.

К алициклическому ряду относятся карбоциклические соединения, не обладающие ароматическим характером, в частности не содержащие бензольных колец.

1. Типы циклических соединений

Циклопарафины - простейшие соединения алициклического (полиметиленовые углеводороды или нафтены – для циклопарафинов с пятью и шестью углеродными атомами в цикле – содержатся в кавказской нефти).

Существуют также цикло-олефины, цикло-диолефины, цикло-ацетилены и т. д.

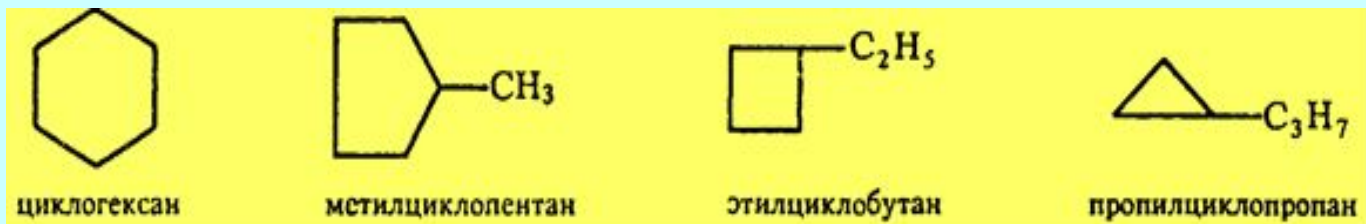
Углеводороды с шестичленными циклами обычно называют гидроароматическими.

Алициклическим углеводородам соответствуют алициклические галогенопроизводные, спирты, карбонилсодержащие соединения, кислоты, амины и т.д. Между всеми этими классами существуют взаимные переходы, аналогичные переходам между соединениями с открытой цепью.

1.1. Циклы предельные

Структурная изомерия

1 - по числу углеродных атомов в кольце



2 - по числу углеродных атомов в заместителях



3 - по расположению заместителей в кольце

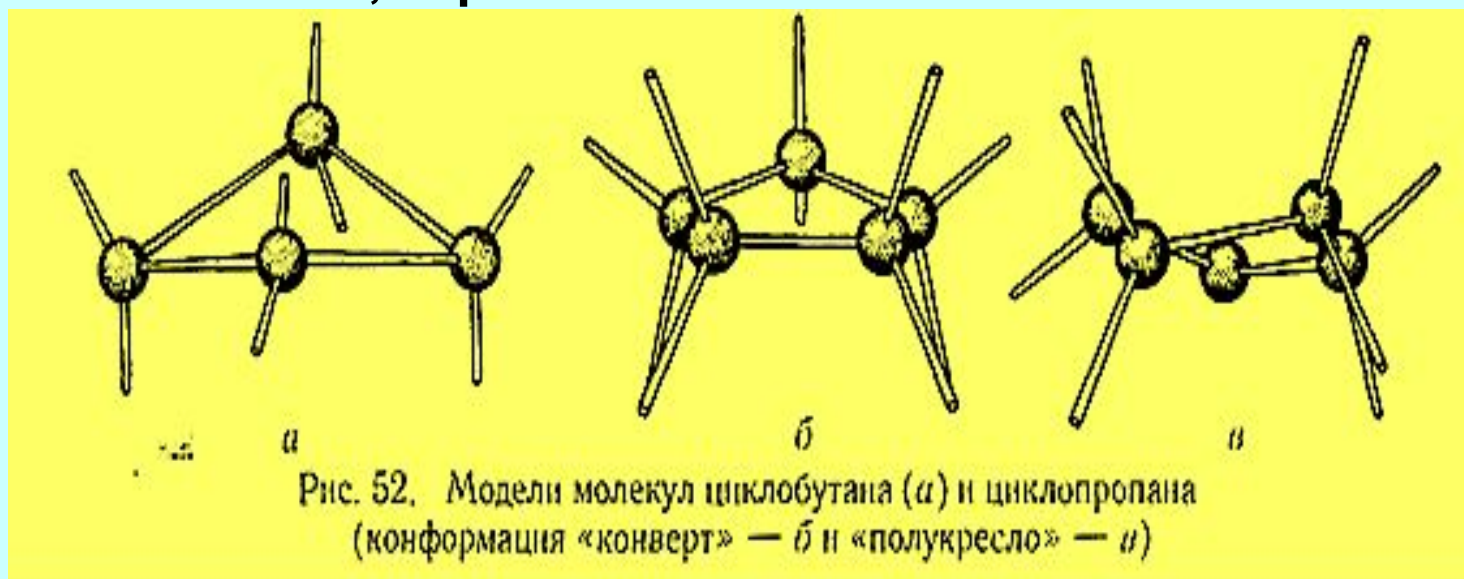


1.1. Циклы предельные

Геометрическая изомерия (цис-транс-изомерия) - наблюдается при всех положениях заместителей, кроме геминального (заместители у одного углеродного атома). Геометрические изомеры в алициклическом ряду очень устойчивы.

Оптическая изомерия

проявляется, если молекула не имеет плоскости симметрии. В циклогексановом ряду это, например, наблюдается при 1,2- и 1,3-транс-положении заместителей

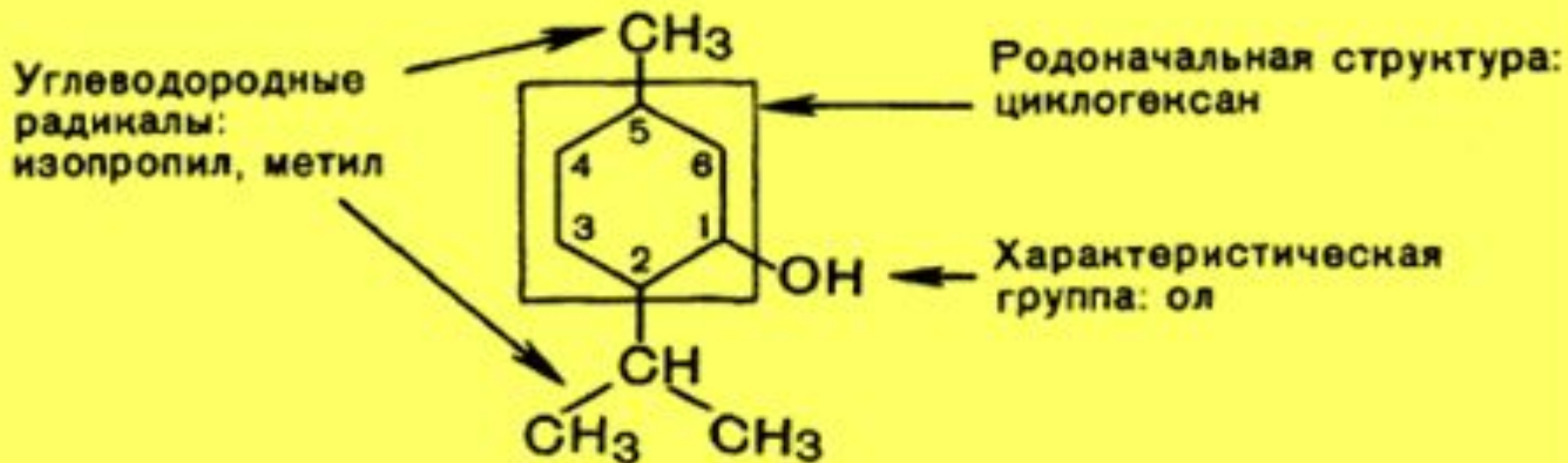


1.1. Циклы предельные

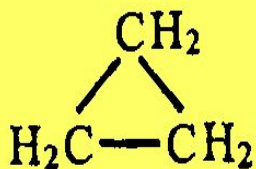
Конформеры



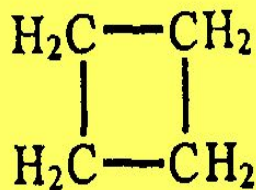
1.1. Циклы предельные



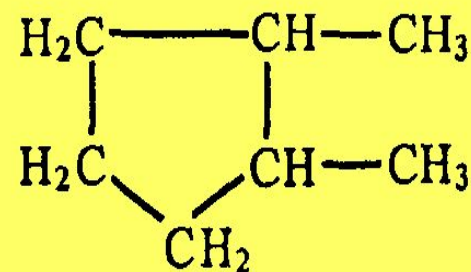
2-Изопропил-5-метилциклогексанол
(тривиальное название — ментол)



циклопропан

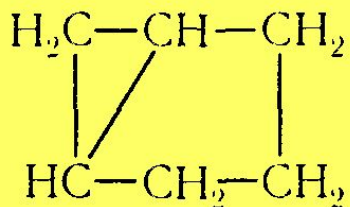


циклобутан

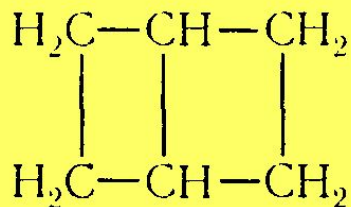


1,2-диметилциклопентан

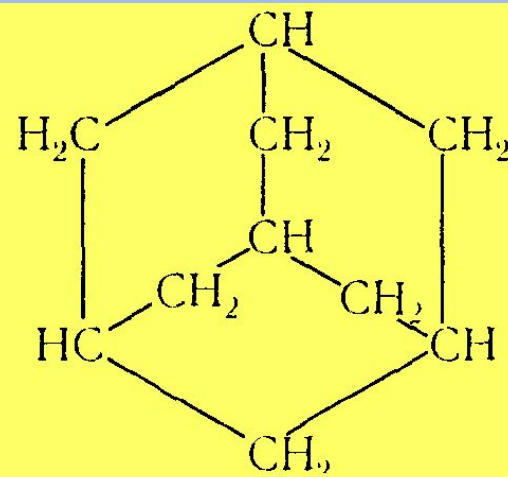
1.1. Циклы предельные



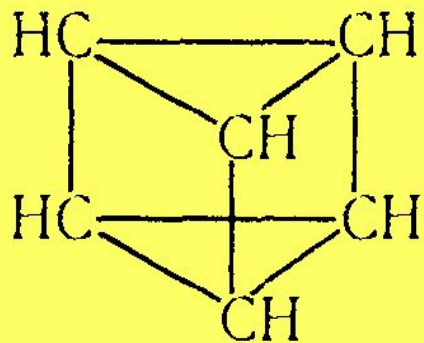
бицикло[3, 1, 0]гексан



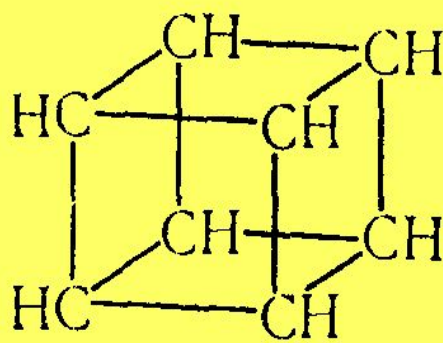
бицикло[2, 2, 0]гексан



трицикло[3, 3, 1, 1]декан, адамантан

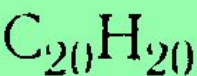


призман



кубан

Додекаэдран



$C_{20}H_{20}$

1.1. Циклы предельные

Физические свойства

Циклические соединения обычно имеют более высокую температуру кипения и плавления и большую плотность по сравнению с аналогично построенными соединениями жирного ряда с тем же числом углеродных атомов.

Температура кипения тем выше, чем больше цикл (при том же составе).

1. Типы циклических соединений

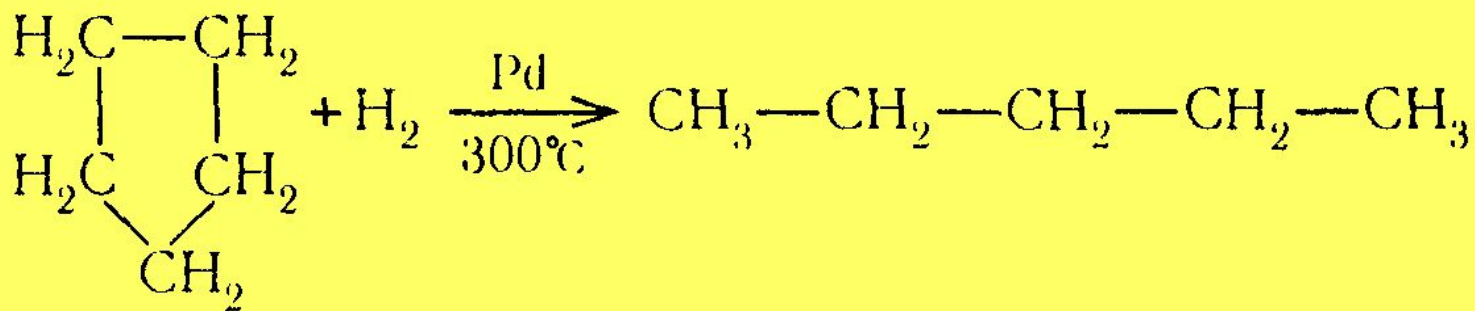
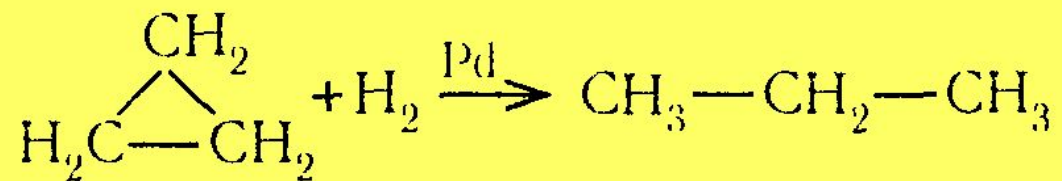
Таблица 12. Физические свойства алканов и циклоалканов

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность d_4^{20}
Пропан	-187,1	-42,2	0,5824 ¹
Циклопропан	-126,9	-33	0,688 ¹
Бутан	-136	-0,5	0,5788 ¹
Циклобутан	-80	13	0,7038
Метилциклопропан	-177,2	0,7	0,6912 ²
Пентан	-129,7	36,1	0,6263
Циклопентан	-94,4	49,3	0,7460
Метилциклобутан	-149,3	36,8	0,6931
Этилциклопропан	-149,4	34,5	0,677
Гексан	-94,0	68,8	0,6594
Циклогексан	6,5	80,7	0,7781
Метилциклопентан	-142,2	71,9	0,7488
Этилциклобутан	-142,9	71,5	0,7450
Пропилциклопропан	—	68,5	0,7120 ³
Бицикло-(3, 1, 0)гексан	—	79,5	0,8144

1.1. Циклы предельные

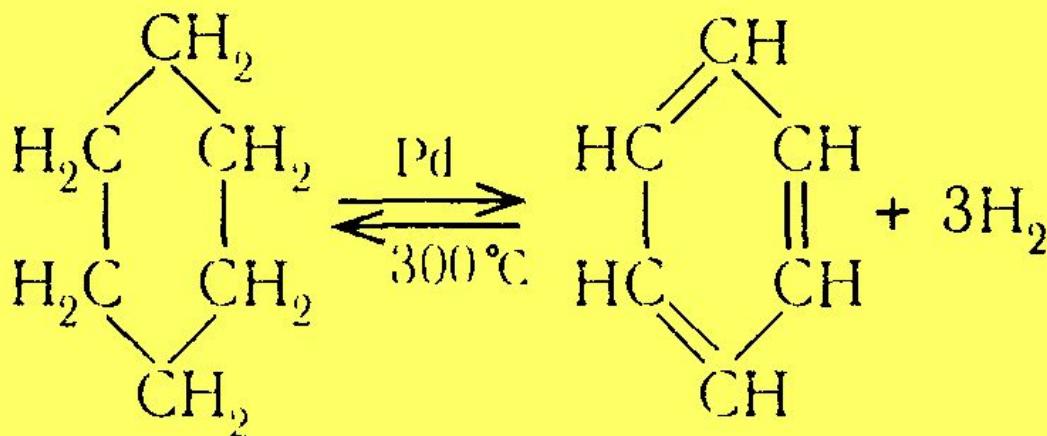
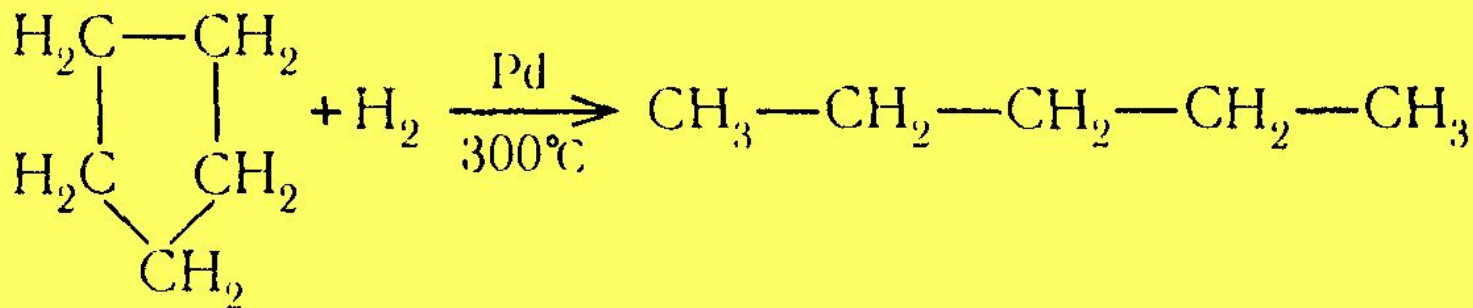
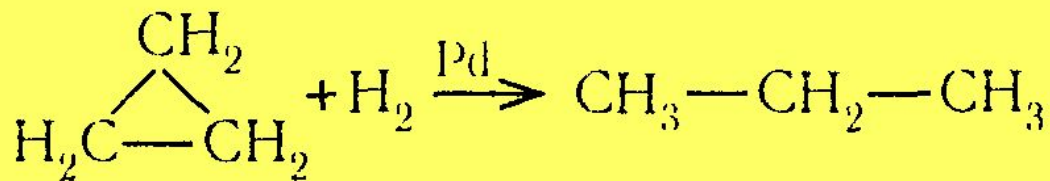
Химические свойства

1. Гидрирование



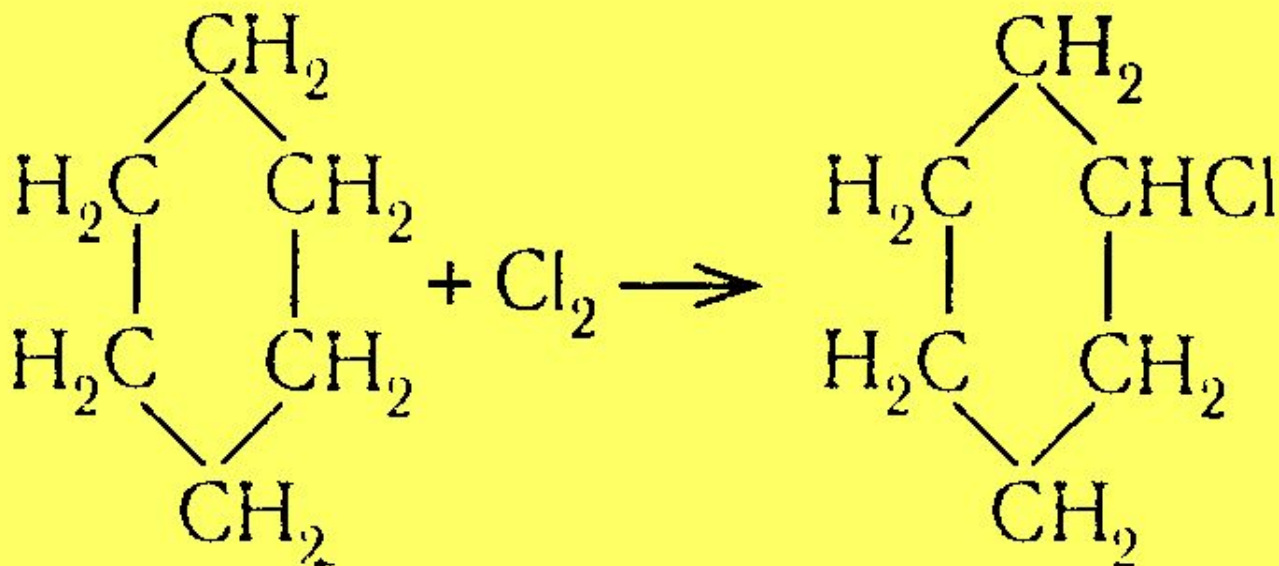
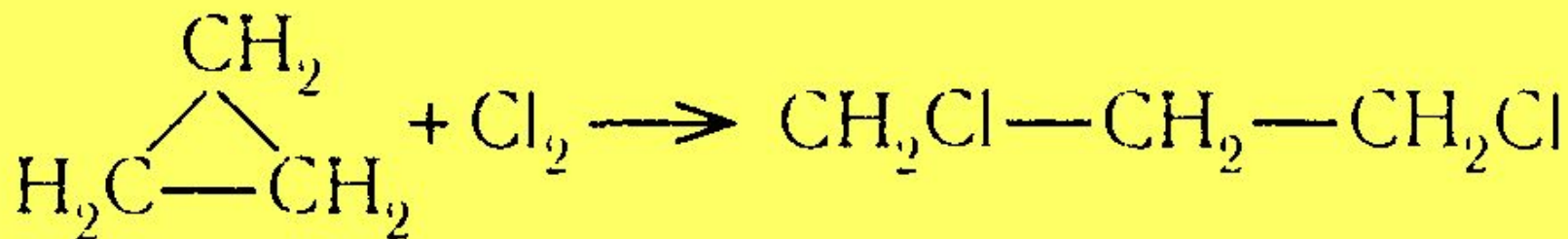
1.1. Циклы предельные - Химические свойства

1. Гидрирование



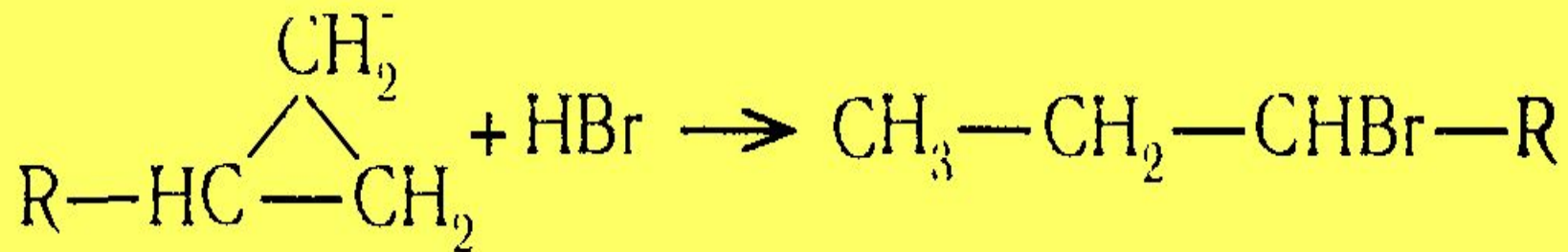
1.1. Циклы предельные - Химические свойства

2. Галогенирование



1.1. Циклы предельные - Химические свойства

3. Действие галогеноводородов

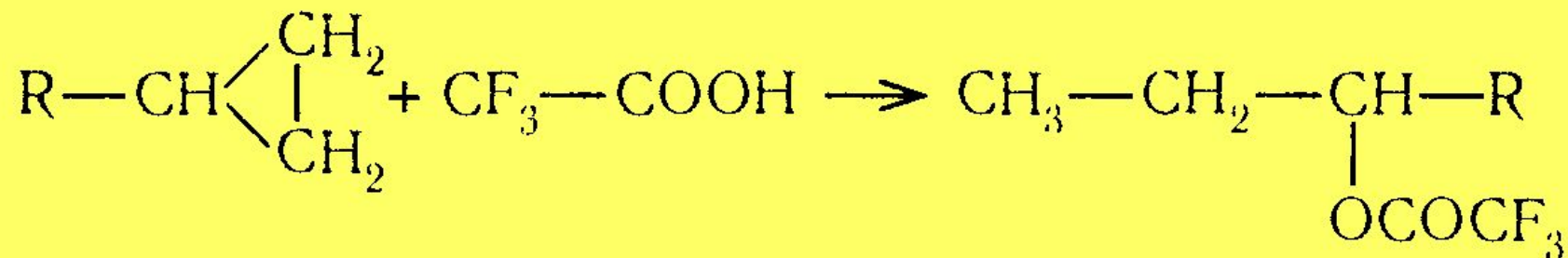


Реакция проходит в соответствии с правилом Марковникова

Циклопарафины с большим числом углеродных атомов в цикле с галогеноводородами не реагируют.

1.1. Циклы предельные - Химические свойства

4. Циклопропановый цикл расщепляется

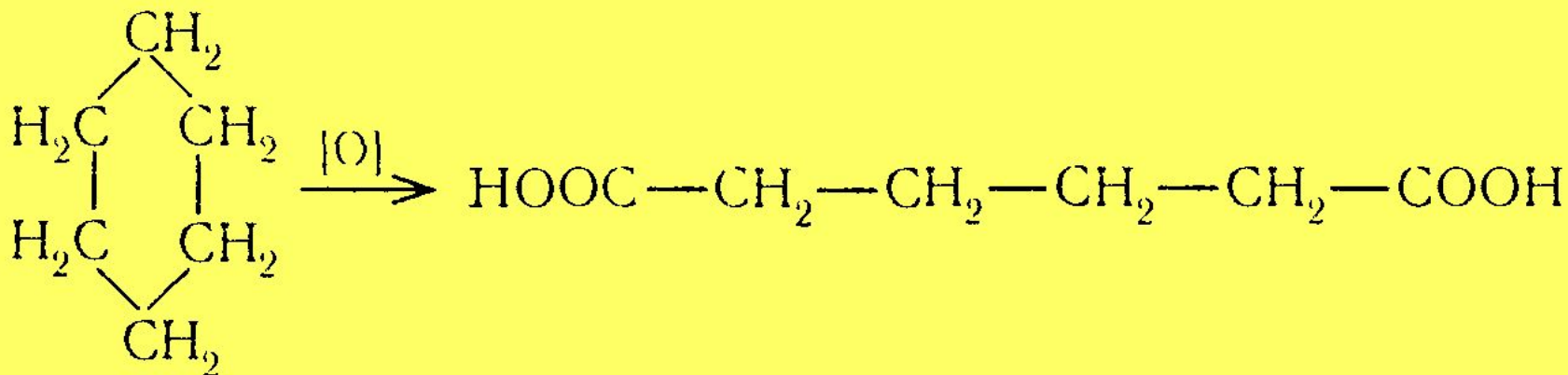


Реакция проходит в соответствии с правилом Марковникова.

Циклы с большим числом углеродных атомов кислотами не расщепляются.

1.1. Циклы предельные - Химические свойства

5. Окисление

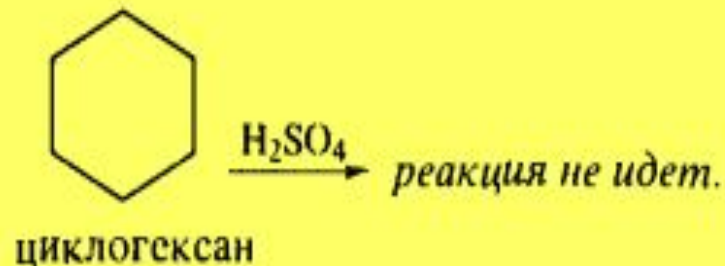
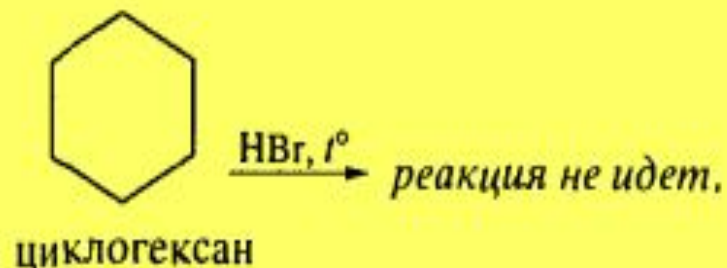
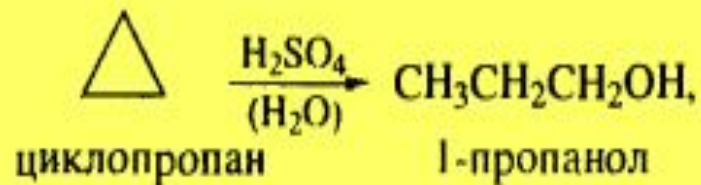
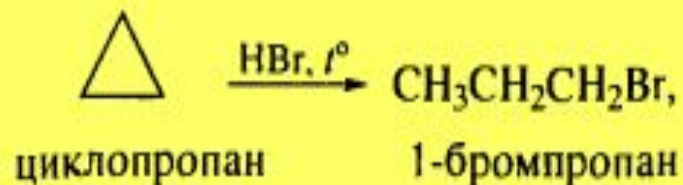


При действии сильных окислителей циклопарафины (с разрывом цикла) образуют двухосновные кислоты с тем же числом углеродных атомов.

Этим они отличаются от изомерных олефинов, окисляющихся с образованием кислот или карбонильных соединений с меньшим числом углеродных атомов

1.1. Циклы предельные - Химические свойства

6. Реакции с минеральными кислотами

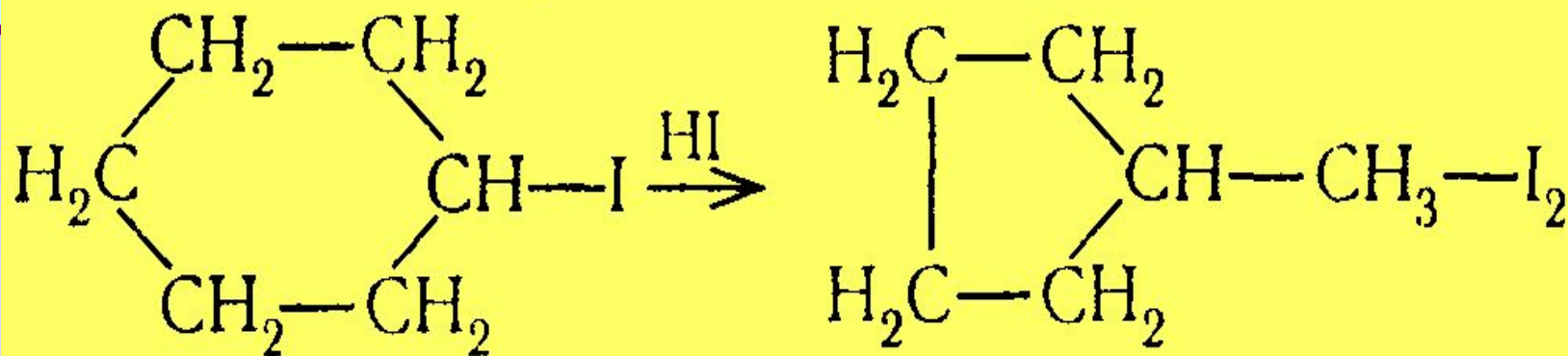


При действии ионных реагентов (сильные минеральные кислоты) циклопропан реагируют с раскрытием цикла. Средние цикло-алканы в реакцию не вступают.

1.1. Циклы предельные - Химические свойства

7. Особенности – перестройка циклов

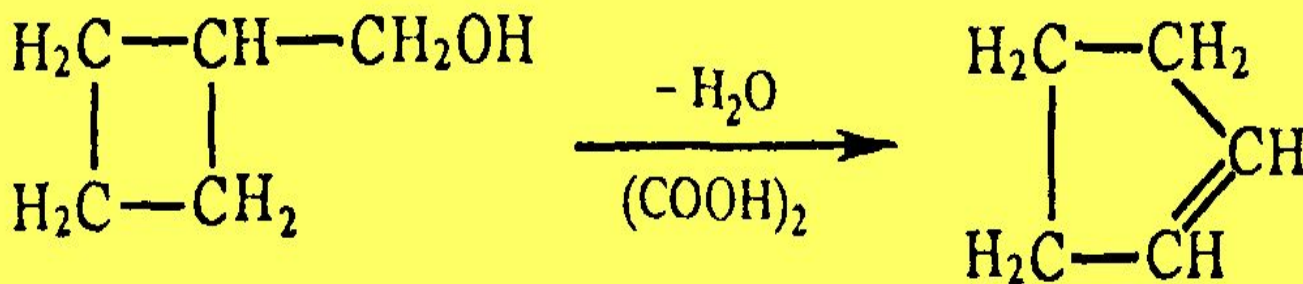
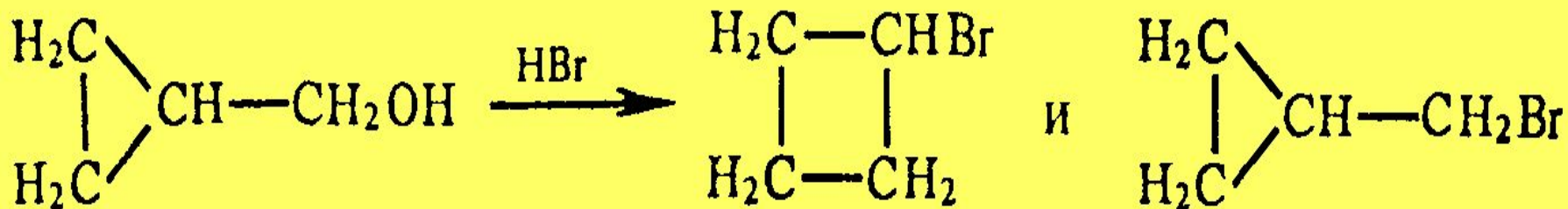
7.1. При восстановлении галогенопроизводных (Марковников, Зелинский)



1.1. Циклы предельные - Химические свойства

7. Особенности – перестройка циклов

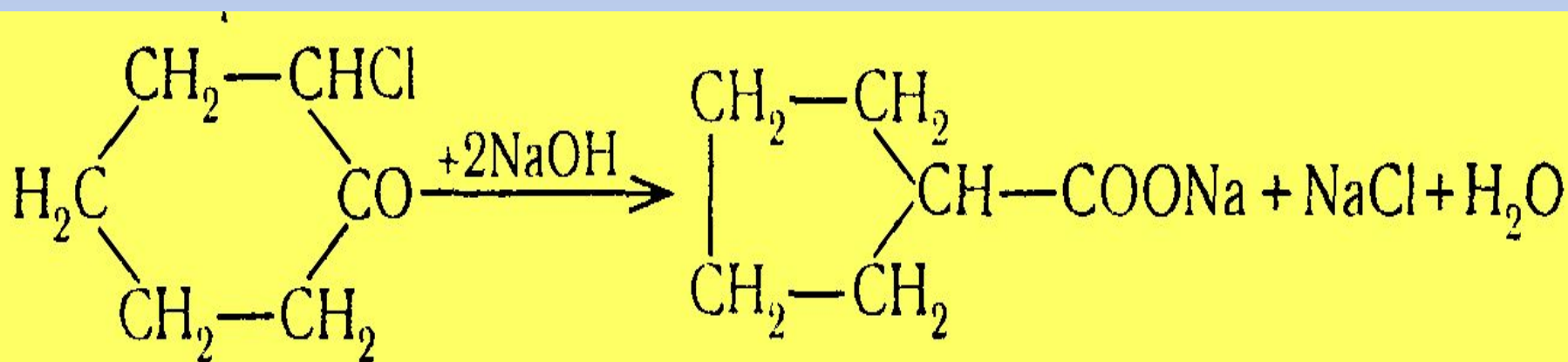
7.2. В реакциях спиртов (Демьянов, Кижнер)



1.1. Циклы предельные - Химические свойства

7. Особенности – перестройка циклов

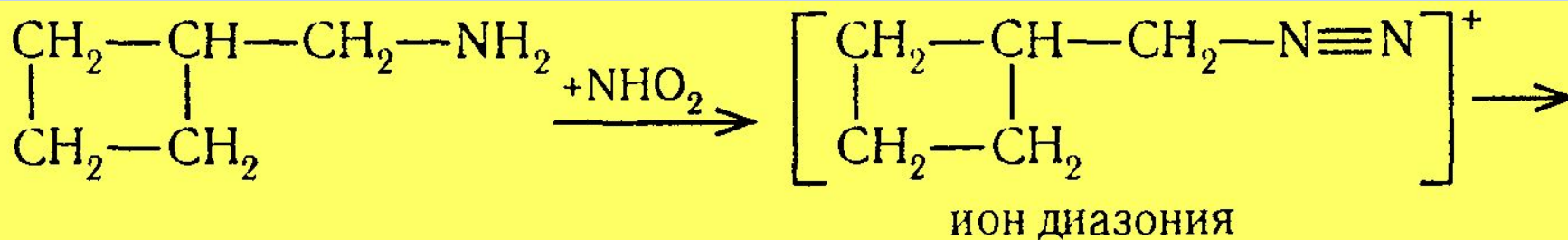
7.3. При дегалогенировании циклических галогенкетонов



1.1. Циклы предельные - Химические свойства

7. Особенности – перестройка циклов

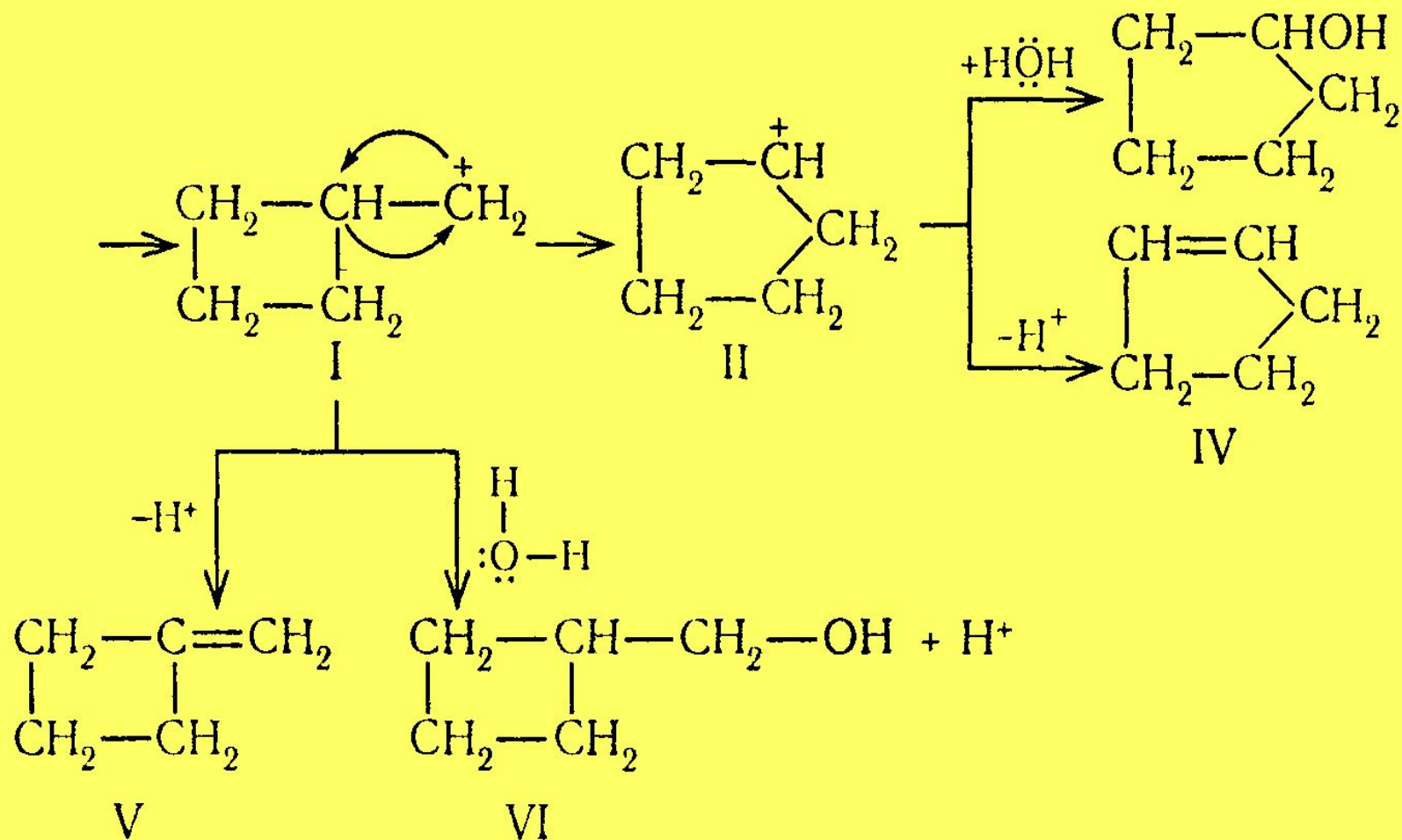
7.5. В превращениях аминов (Н.Я. Демьянов) - действие азотистой кислоты на цикло-алкилметиламины как общий метод расширения циклов.



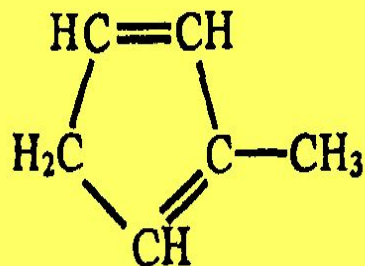
Образующийся при диазотировании нестойкий ион диазония теряет азот с образованием промежуточного карбенневого иона (I), который может претерпеть ряд превращений:

1.1. Циклы предельные - Химические свойства

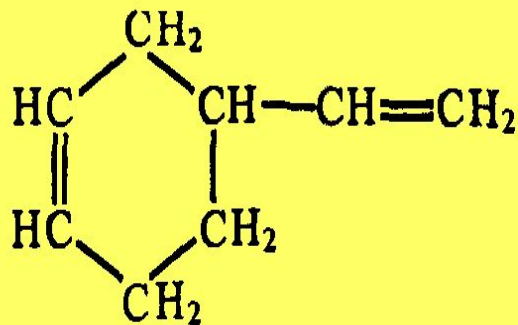
7. Особенности – перестройка циклов



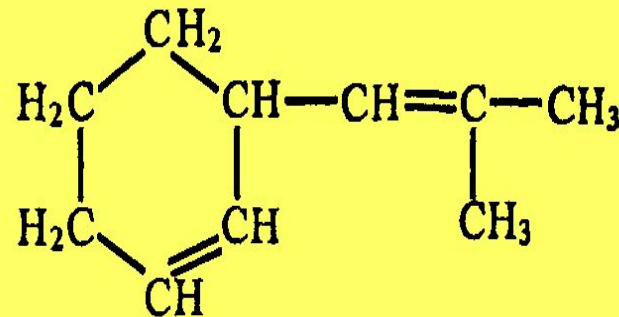
1.2. Циклы непредельные



2-метил-1,3-цикло-
пентадиен



4-винил-1-циклогексен



3-(2-метил-1-пропенил)-1-циклогексен

Особенности непредельных алициклических соединений

Двойную связь можно ввести в любое кольцо, начиная с трёхчленного.

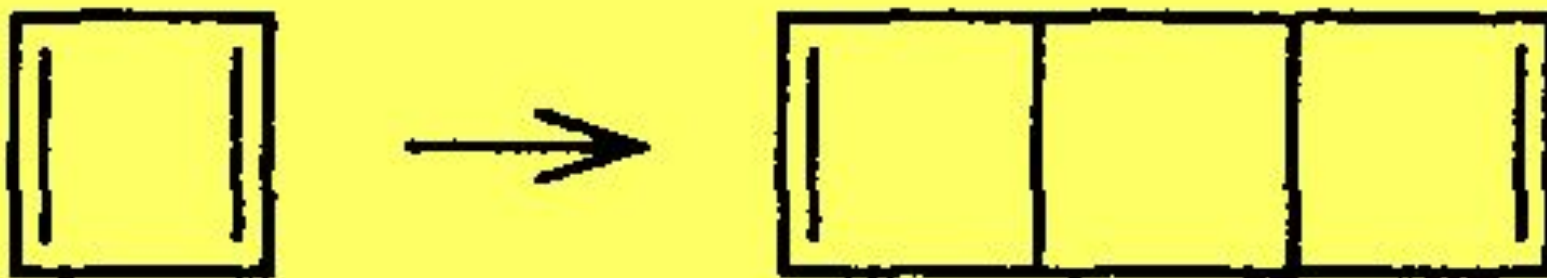
Две двойные связи можно ввести только в пятичленное кольцо в сопряженном положении.

1.2. Циклы непредельные

Особенности непредельных алициклических соединений

Циклопропадиен не существует.

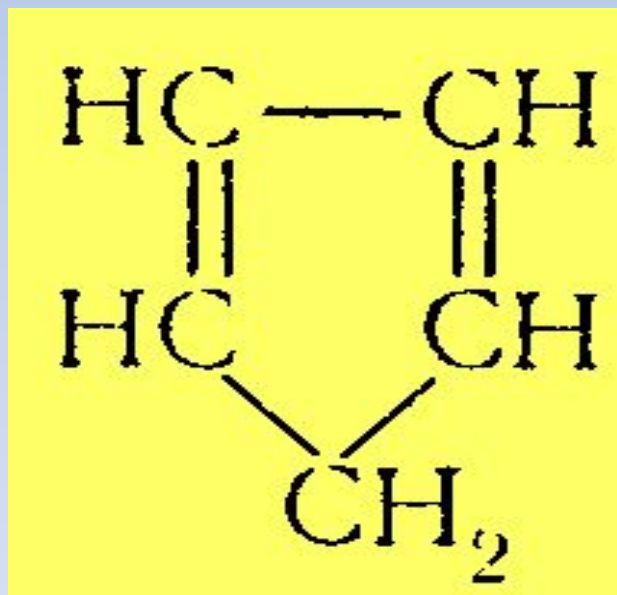
Циклобутадиен — весьма неустойчивое соединение. Он устойчив только при температурах ниже $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выше этой температуры он димеризуется:



1.2. Циклы непредельные

Особенности непредельных алициклических соединений

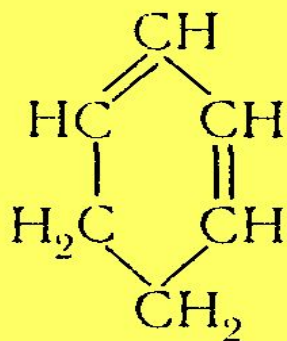
Циклопентадиен — устойчивое соединение:



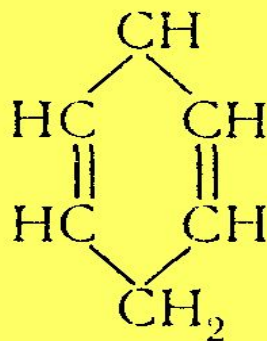
1.2. Циклы непредельные

Особенности непредельных алициклических соединений

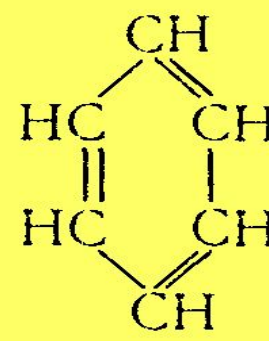
В шестичленное кольцо можно ввести две двойные связи в сопряжённом и несопряжённом положении и три двойные связи в сопряжённом положении:



1,3-циклогексадиен



1,4-циклогексадиен

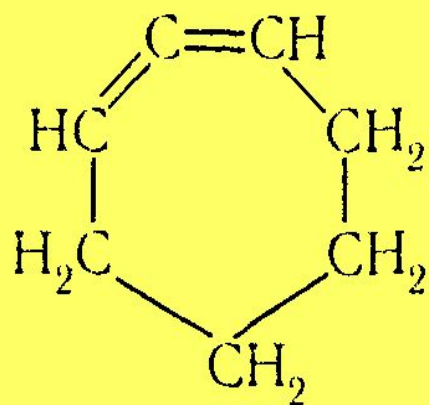


1,5-циклогексатриен
(бензол)

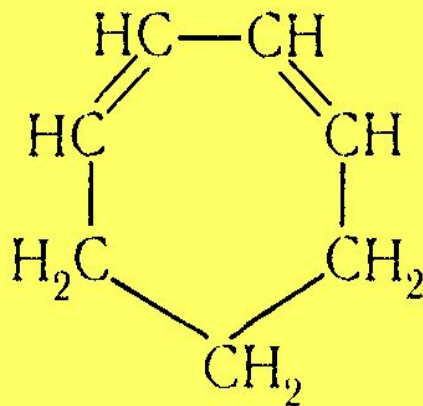
1.2. Циклы непредельные

Особенности непредельных алициклических соединений

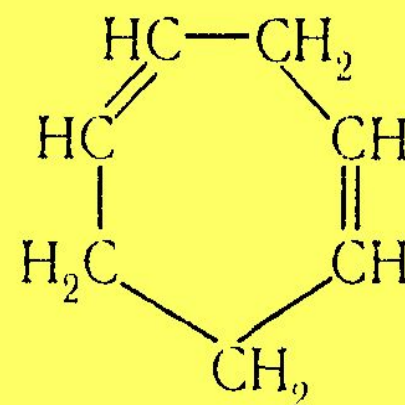
В семичленные и высшие кольца можно ввести две кумулированные, сопряжённые и несопряжённые двойные связи:



1,2-циклогептадиен



1,3-циклогептадиен



1,4-циклогептадиен

1.2. Циклы непредельные

Особенности непредельных алициклических соединений

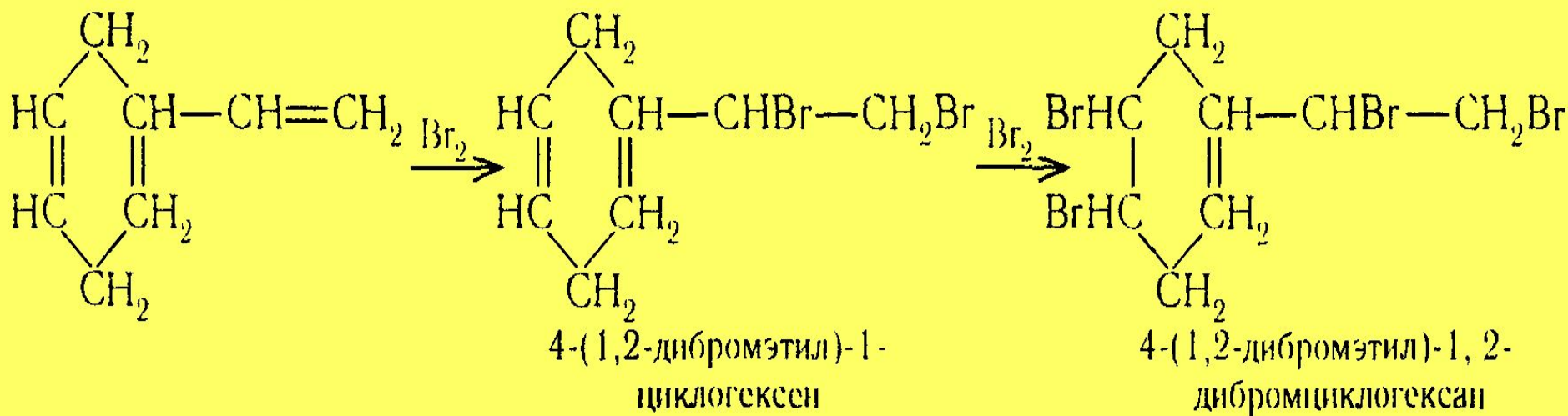
Тройную связь можно ввести в любой цикл, начиная с пятичленного. Устойчивы только соединения, начиная с циклооктина. Углеводороды с тройной связью в пяти-, шести- и семичленном циклах вступают в различные реакции в момент образования.

Циклические углеводороды с кратными связями по химическим свойствам принципиально ничем не отличаются от соответствующих углеводородов жирного ряда, за исключением особой склонности к реакциям изомеризации в момент реакции.

1.2. Циклы непредельные

Особенности непредельных алициклических соединений

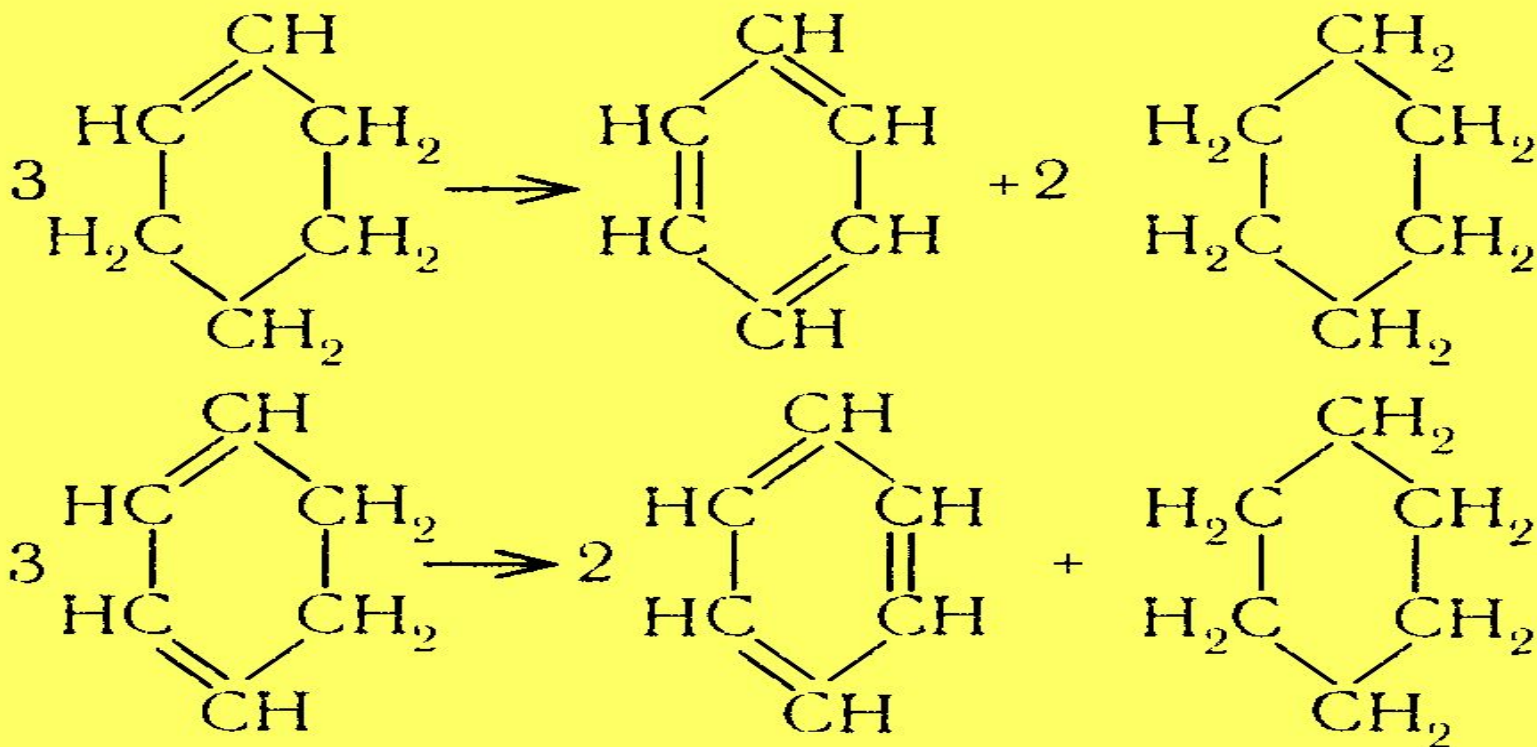
Кратные связи в боковой цепи несколько более реакционноспособны, чем находящиеся в цикле.



1.2. Циклы непредельные

Особенности непредельных алициклических соединений

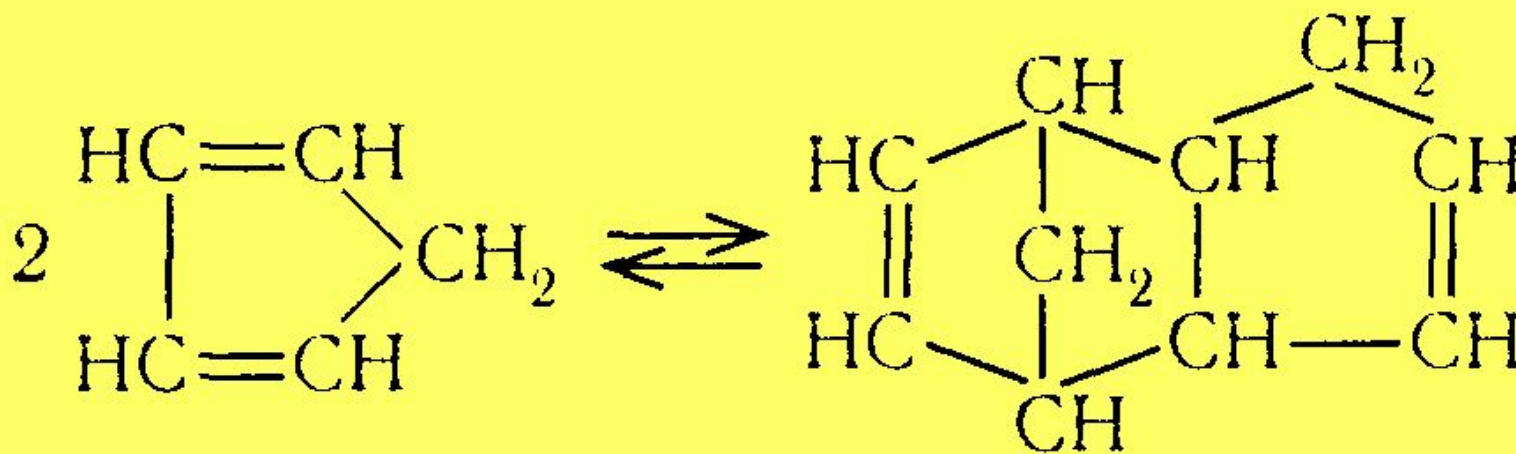
Непредельные гидроароматические соединения способны диспропорционировать в ароматические.



1.2. Циклы непередельные

Особенности непередельных алициклических соединений

Циклопентадиен (т. кип. 41 °С) в сыром бензоле можно извлечь превращением в димер. При нагревании димер вновь переходит в циклопентадиен:.



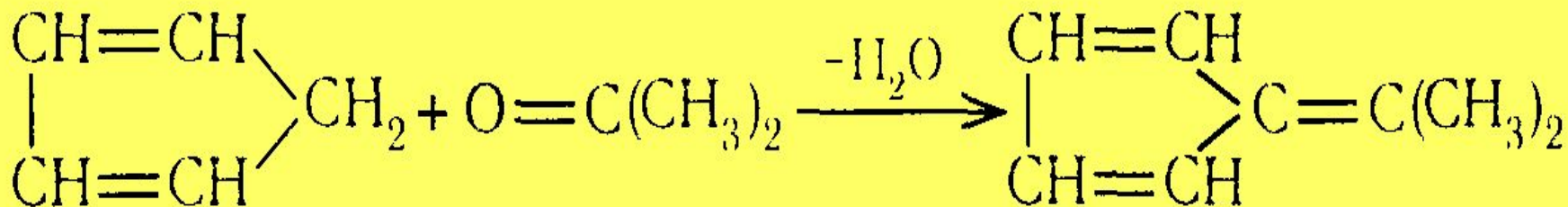
циклопентадиен

димер

1.2. Циклы непередельные

Особенности непередельных алициклических соединений

Атомы водорода метиленовой группы между двумя двойными связями обладают высокой подвижностью. Поэтому циклопентадиен легко конденсируется в щелочной среде с алифатическими альдегидами и кетонами, образуя так называемые фульвены — окрашенные соединения, например:



диметилфульвен

2. Ароматические соединения

Понятие об ароматичности.

1. Ароматический ряд охватывает карбоциклические соединения, в молекулах которых присутствует специфическая замкнутая p-электронная группировка с числом электронов ($4n + 2$), где n имеет значения 0, 1, 2, 3 и т.д. (правило Хюккеля).

Для ароматических соединений характерна лёгкость образования в самых различных реакциях, устойчивость к действию окислителей, трудное протекание реакций присоединения по кратным связям, лёгкость замещения водорода различными группами в реакциях электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования, алкилирования, меркурирования, ...).

2. Ароматические соединения

Понятие об ароматичности.

1. Совокупность этих свойств является химическим критерием ароматичности, на основании которого определяется принадлежность того или иного класса веществ к ароматическим соединениям.
2. Важнейший физический критерий ароматичности — уменьшение (выигрыш) энергии при образовании циклической системы из системы с открытой цепью углеродных атомов с тем же числом π - электронов. Если при таком переходе энергия π -электронов не изменяется, то возникающий цикл нельзя считать ароматическим. Если энергия π -электронов при образовании цикла увеличивается, цикл называют анти-ароматическим.

2. Ароматические соединения

Понятие об ароматичности.

3. Имеются и другие критерии ароматичности — плоское строение колец, характерные химические сдвиги в спектрах ядерного магнитного резонанса и др.

4. Кроме соединений, содержащих бензольное кольцо, ароматическими свойствами обладают и некоторые другие алициклические соединения, не содержащие бензольного кольца.

Ароматическим характером обладают и многие важные гетероциклические соединения

2. Ароматические соединения

Классификация ароматических соединений

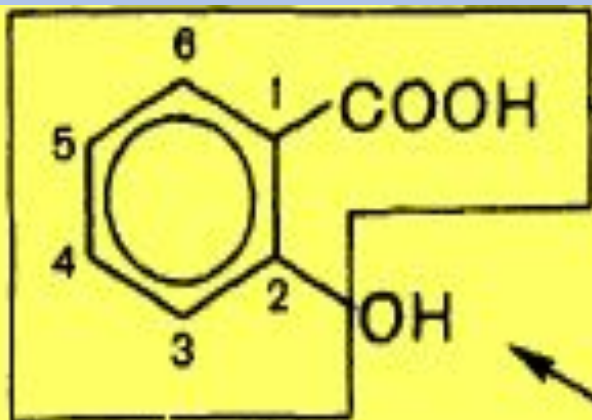
Ароматические соединения, содержащие бензольные кольца, классифицируются в зависимости от числа бензольных колец и характера связей между ними.

Наиболее простые ароматические соединения содержат одно бензольное кольцо, - бензол и его гомологи, а также производные этих углеводородов различных классов: галогенопроизводные, нитросоединения, сульфокислоты и т.д.

Другая группа ароматических соединений — это углеводороды и их производные с несколькими неконденсированными или конденсированными бензольными ядрами.

2. Ароматические соединения

Классификация ароматических соединений



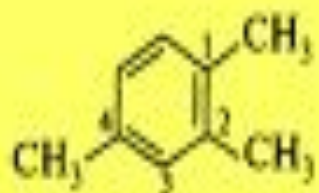
Родоначальная структура со старшей характерической группой:
бензойная кислота

Нестаршая характерическая группа: гидроксигруппа

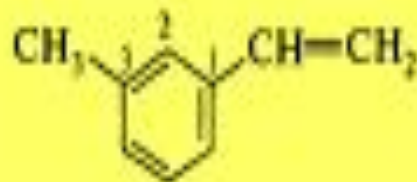
2-Гидроксibenзойная кислота
(тривиальное название — салициловая кислота)

2. Ароматические соединения

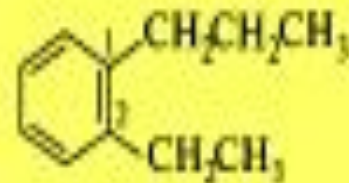
Классификация ароматических соединений



1,2,4-триметилбензол
(но не метилксилол и не диметилтолуол)

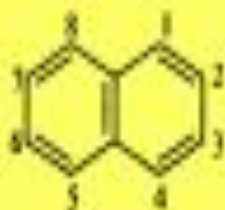


3-метилстирол,
или м-метилстирол

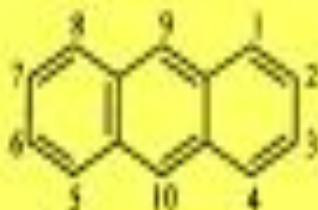


1-пропил-2-этилбензол,
или о-пропилтолуол

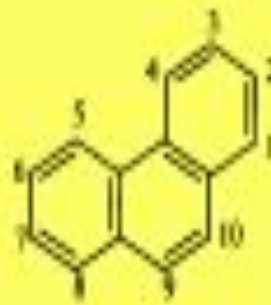
Из более чем 30 родоначальных структур конденсированных аренов наиболее часто встречаются четыре:



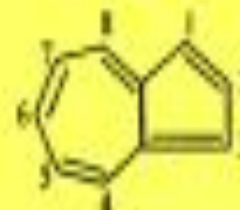
нафталин



антрацен



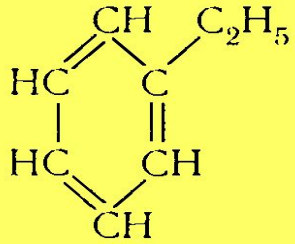
фенантрен



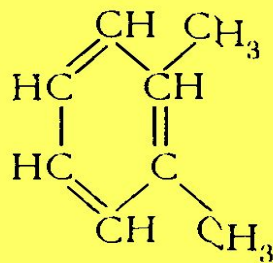
азулен

2. Ароматические соединения

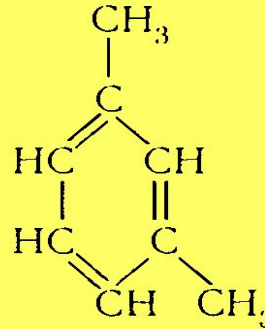
Классификация ароматических соединений



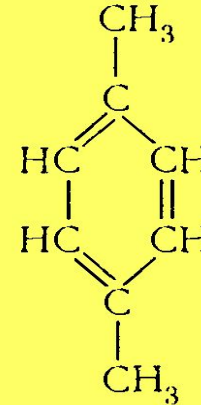
этилбензол



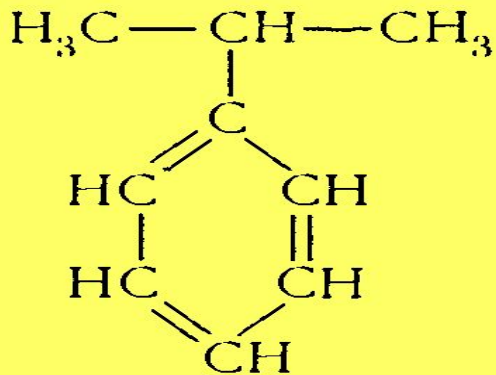
орто-ксилол,
1,2-диметилбензол



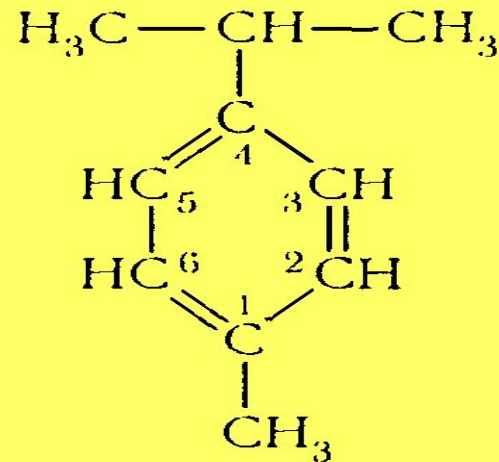
мета-ксилол,
1,3-диметилбензол



пара-ксилол,
1,4-диметилбензол





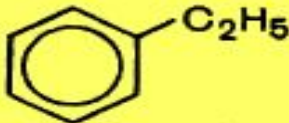
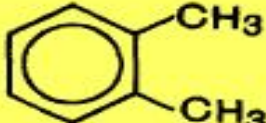
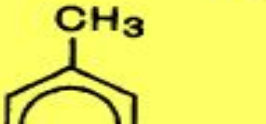
кумол, изопропилбензол



цимол, 1-метил-4-изопропилбензол

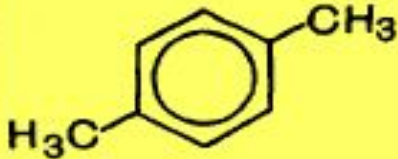
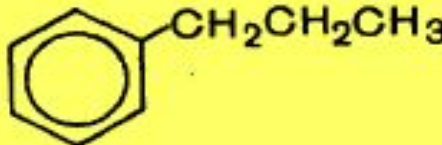
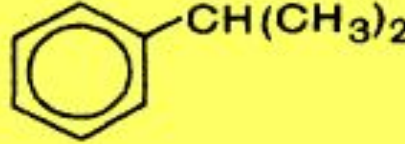
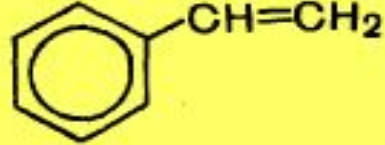
2. Ароматические соединения

Таблица 3.1. Арены

Отдельные представители		Физические свойства	
название	структурная формула	т. пл., °С	т. кип., °С
Бензол		5,5	80
Метилбензол (толуол)		-95	110
Этилбензол		-94	136
1,2-Диметилбензол (о-ксилол)		-25	144
1,3-Диметилбензол (м-ксилол)		-47	139

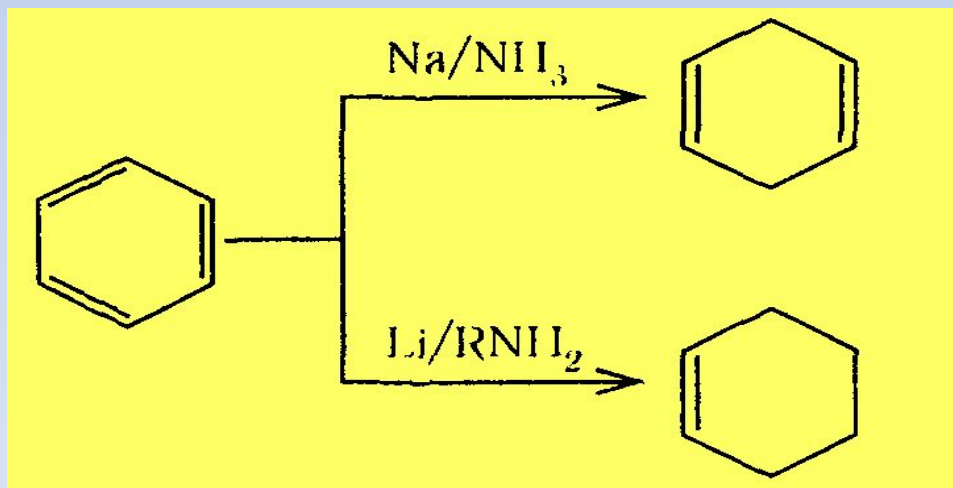
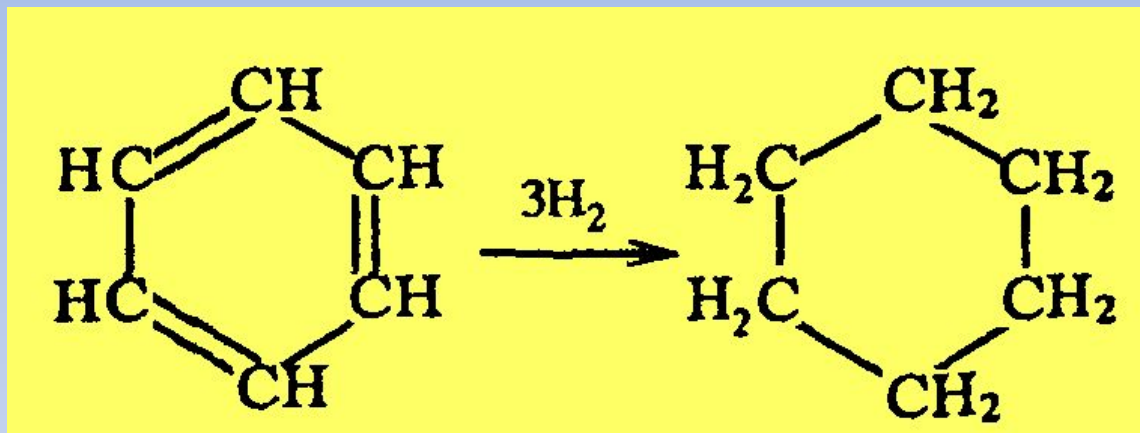
2. Ароматические соединения

Продолжение

Отдельные представители		Физические свойства	
название	структурная формула	т. пл., °С	т. кип., °С
1,4-Диметилбензол (<i>p</i> -ксилол)		13	138
Пропилбензол		-101	159
Изопропилбензол (кумол)		-96	152
Винилбензол (стирол)		-31	145

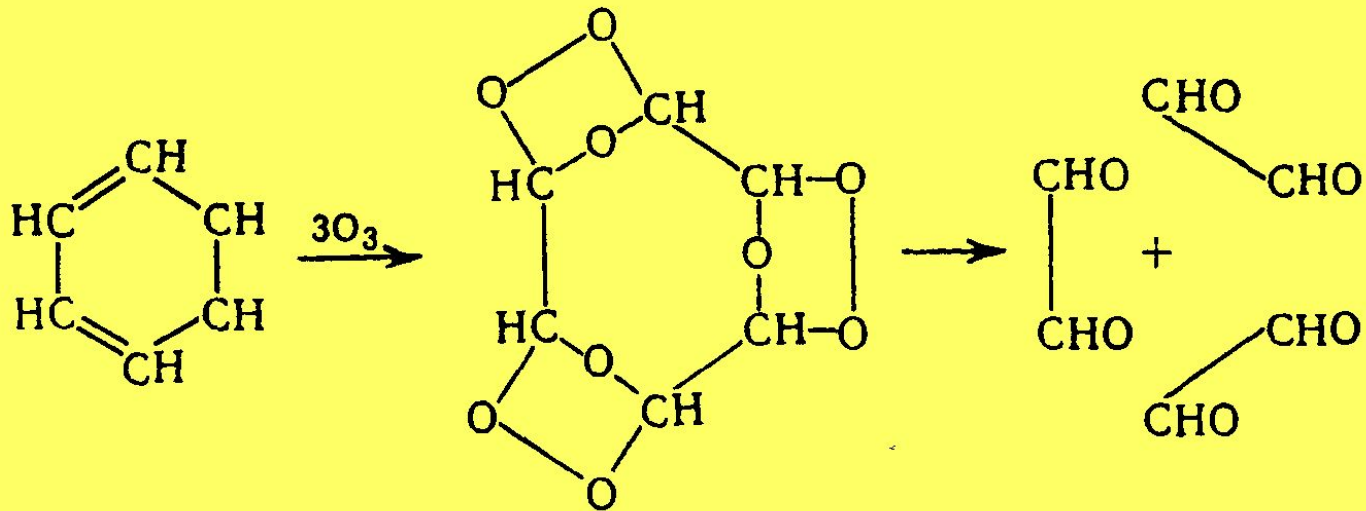
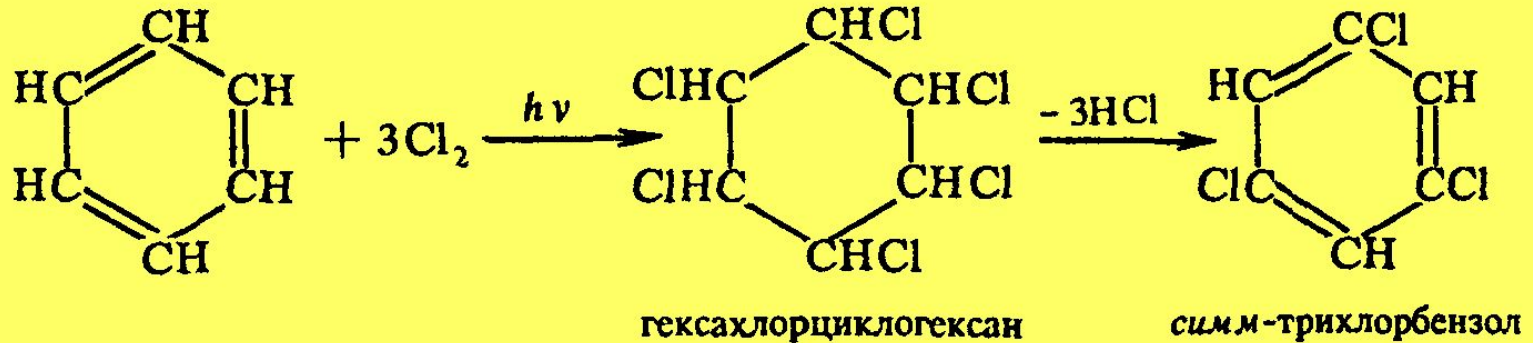
2. Ароматические соединения

Химические свойства - присоединение



2. Ароматические соединения

Химические свойства - присоединение



2. Ароматические соединения

Химические свойства - окисление

Бензольное кольцо с большим трудом поддается действию окислителей.

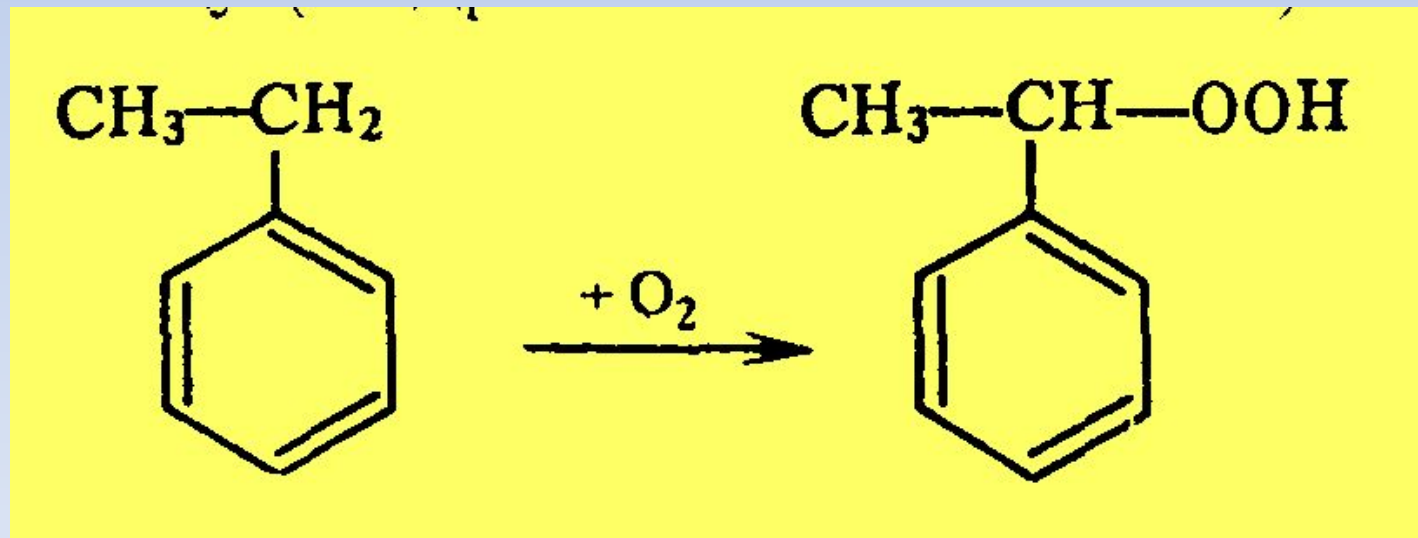
Перманганат калия, оксид хрома (VI), азотная кислота, на холоду на бензол не действуют.

1. При окислении бензола кислородом воздуха на V_2O_5 (гетерогенный катализ) образуется maleиновая кислота.

2. Ароматические соединения

Химические свойства - окисление

2. При окислении алкил-бензолов кислородом воздуха образуются гидропероксиды. В реакции принимает участие углеродный атом в альфа-положении к бензольному кольцу:



2. Ароматические соединения

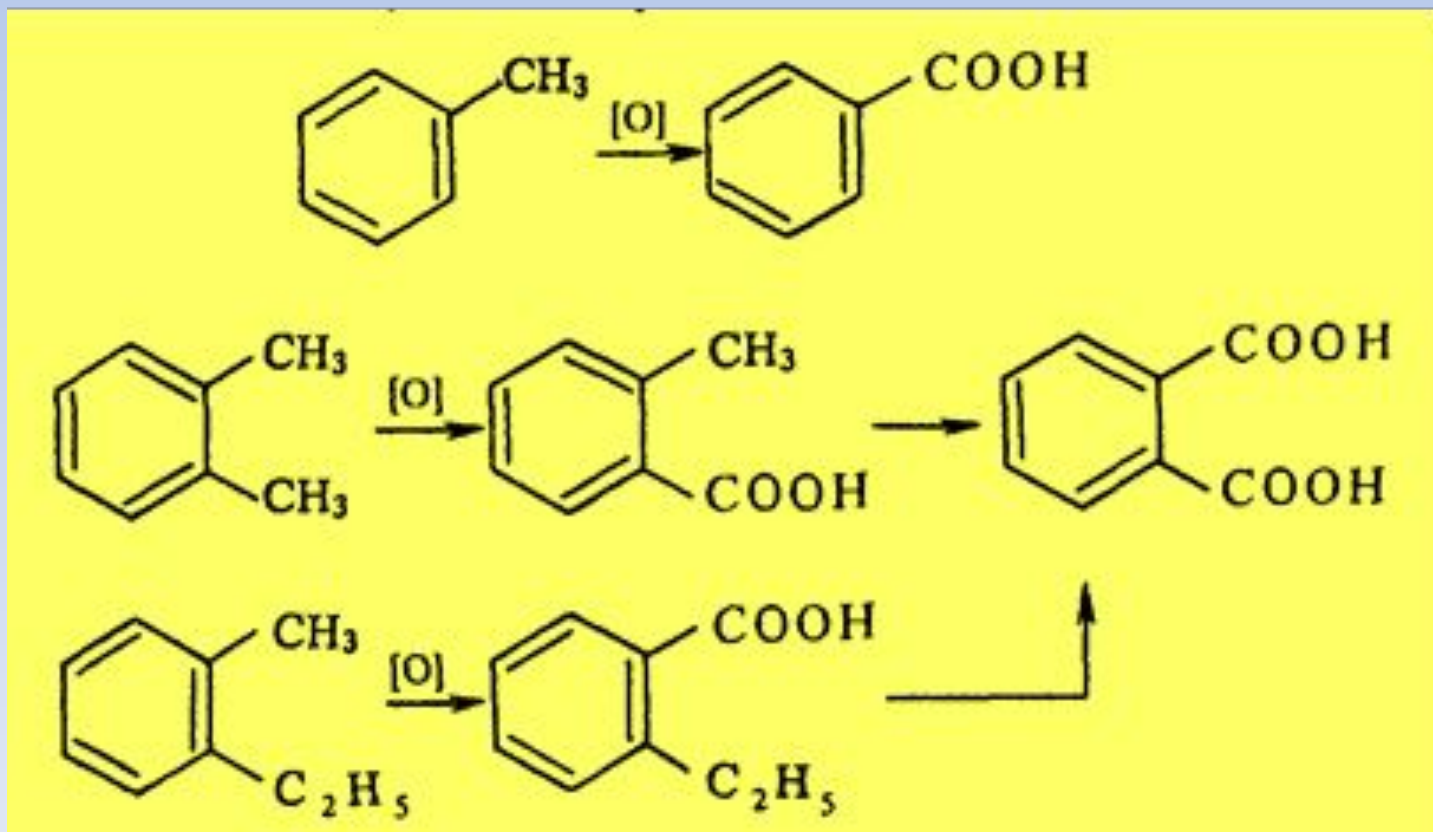
Химические свойства - окисление

3. Гомологи бензола при действии обычных окислителей превращаются в ароматические кислоты. Независимо от длины боковой цепи она даёт карбоксильную группу. При нескольких заместителях путём подбора окислителей можно окислить последовательно более длинную, затем более короткую цепь или наоборот.

2. Ароматические соединения

Химические свойства - окисление

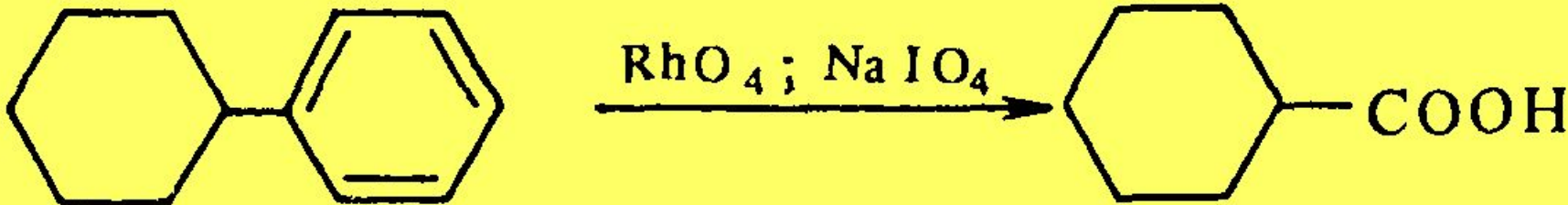
3. Однако, третичные алкильные группы, связанные с бензольным кольцом, устойчивы к окислению: бензольное кольцо окисляется легче, чем эти группы.



2. Ароматические соединения

Химические свойства - окисление

4. Ароматическое кольцо может быть расщеплено только очень сильными окислителями, например RhO_4 в смеси с NaIO_4 или NaOCl . Этими окислителями циклогексилбензол окисляется в циклогексанкарбоновую кислоту:



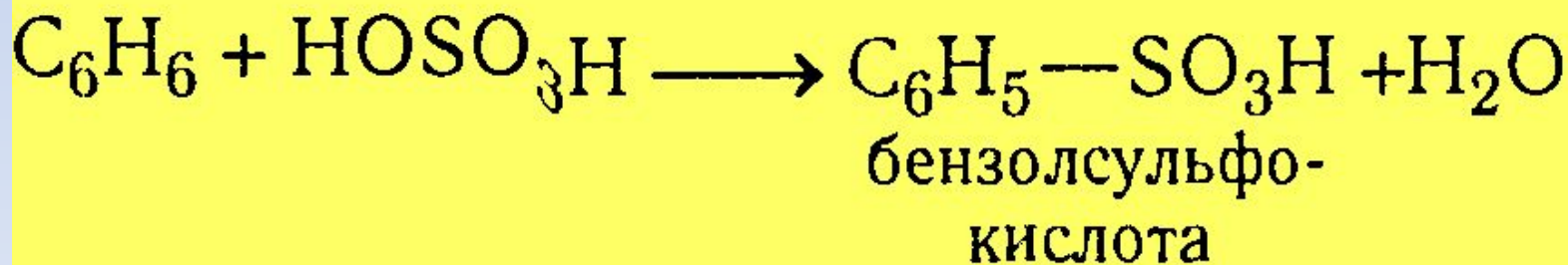
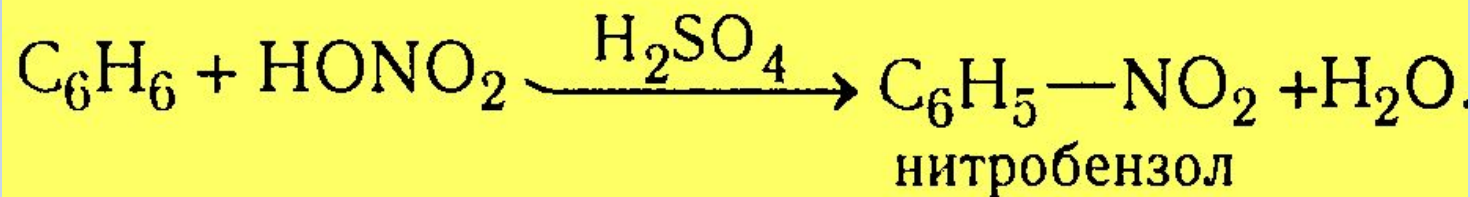
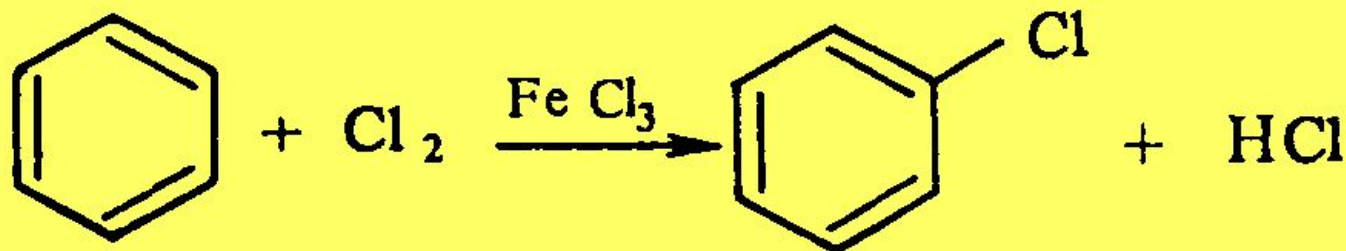
2. Ароматические соединения

Химические свойства

Плоская структура бензола определяет многие его особенности. В последнее время выявлено исключительно сильное влияние на свойства производных бензола положения заместителей в пространстве по отношению к кольцу.

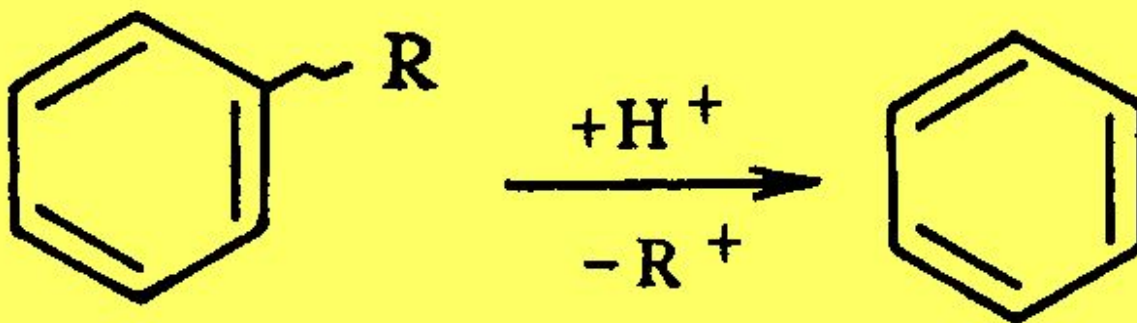
Заместители только тогда влияют на свойства кольца, когда они находятся с ним в одной плоскости и, следовательно, не нарушается их сопряжение с бензольным кольцом.

2.1. Реакции замещения электрофильного



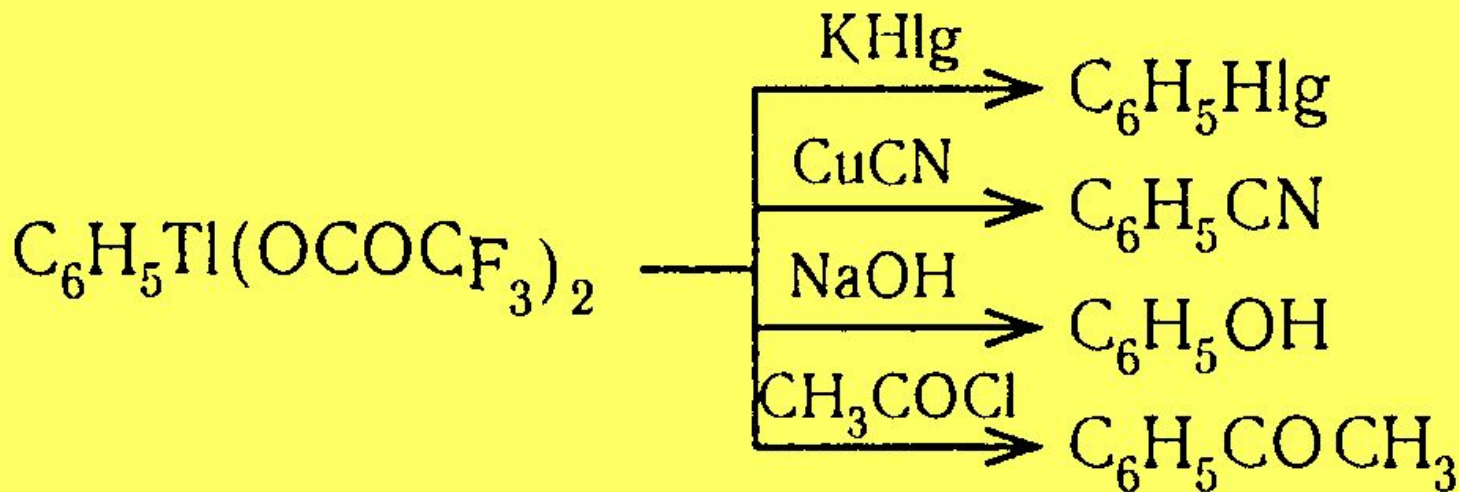
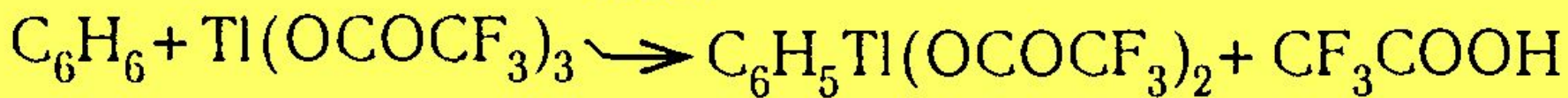
2.1. Реакции замещения электрофильного

4. При действии на бензол галогенопроизводных в присутствии галогенидов алюминия и некоторых других элементов образуются гомологи бензола.
5. Гомологи бензола подвергаются деалкилированию при нагревании с кислотами Льюиса ($AlCl_3$, $HF+BF_3$).



2.1. Реакции замещения электрофильного

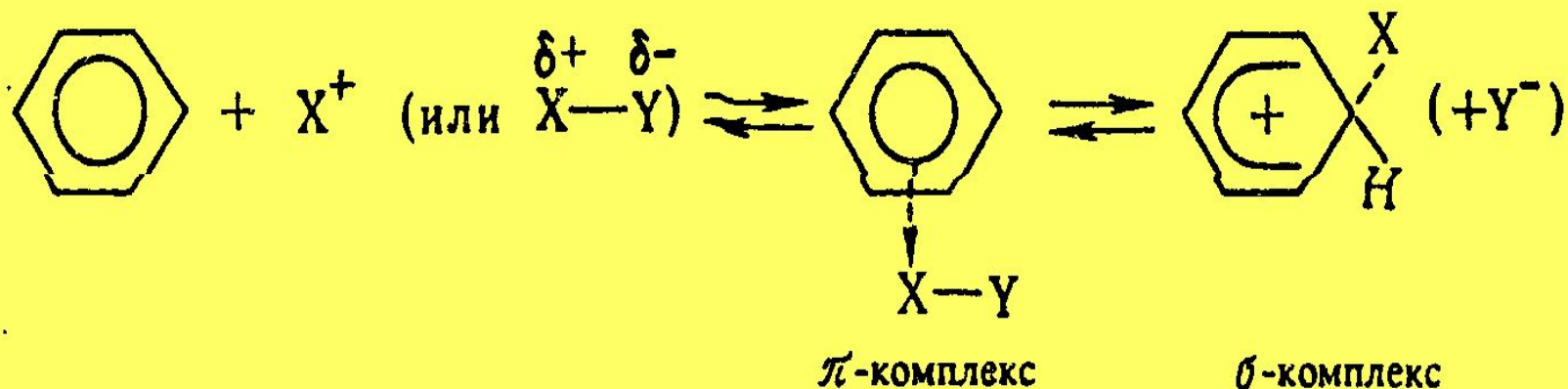
6. Бензол реагирует с три-фтор-ацетатом таллия в трифторуксусной кислоте с образованием фенил-таллий-три-фтор-ацетата, который с успехом используется для синтеза ароматических соединений различных классов:



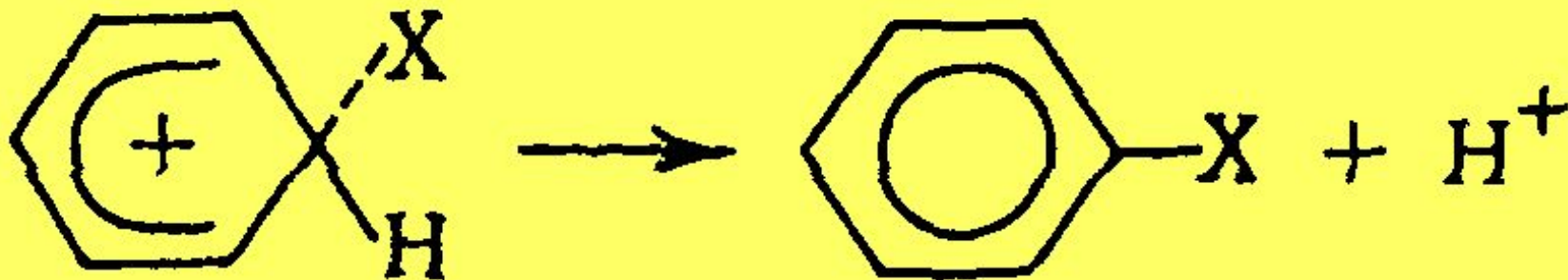
2.1. Реакции замещения электрофильного

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре

Электрофильное замещение (первая стадия):



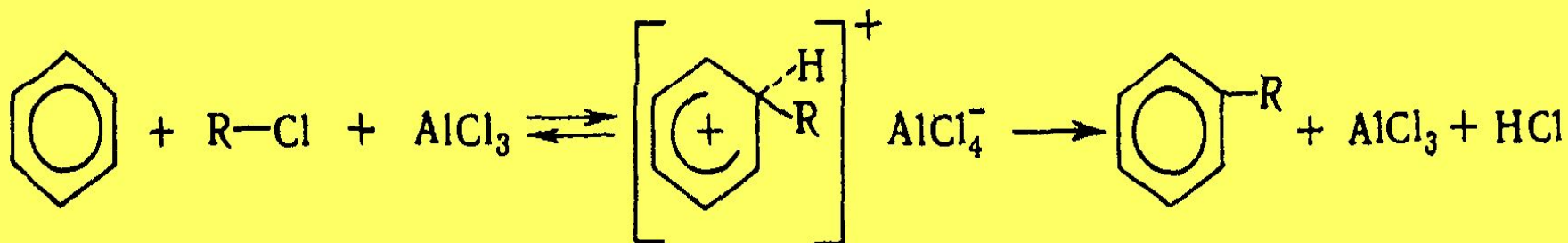
Электрофильное замещение (вторая стадия):



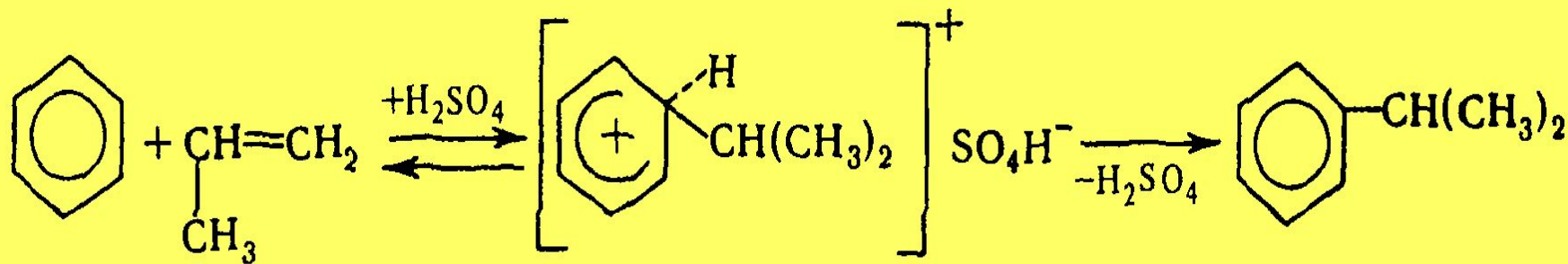
2.1. Реакции замещения электрофильного

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре

При алкилировании галогеналкилами



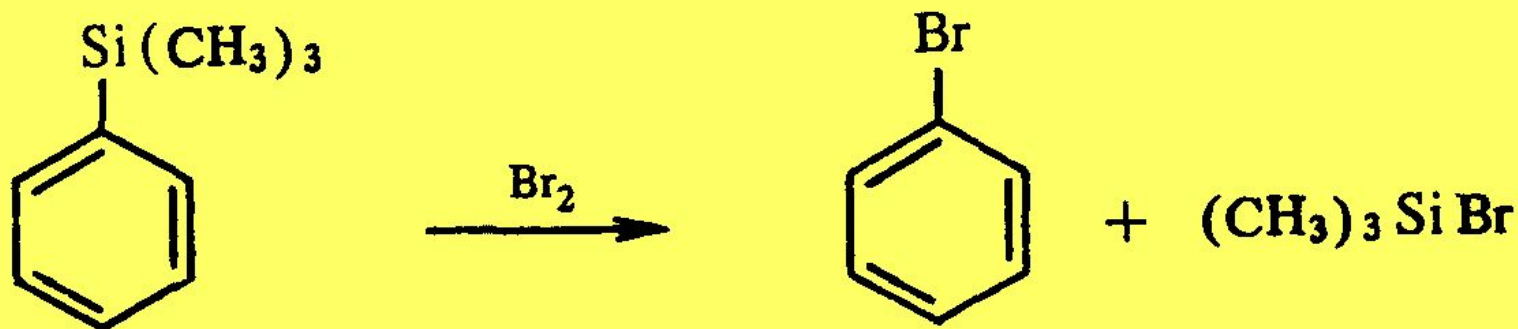
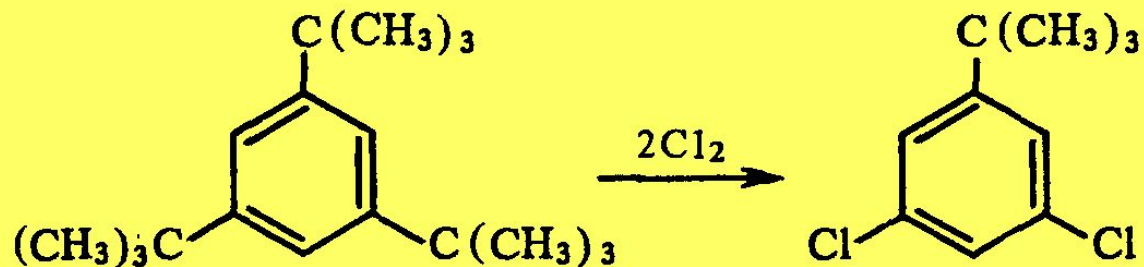
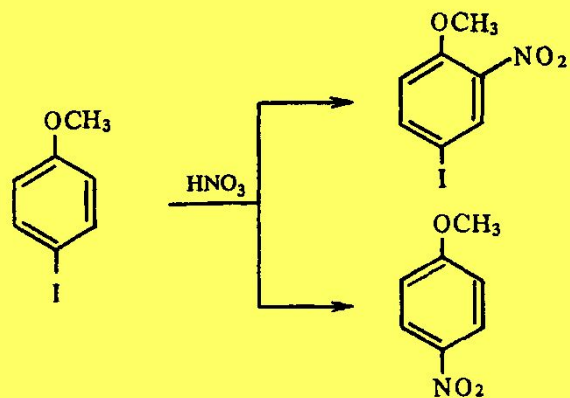
Алкилирование ароматических углеводородов олефинами



2.1. Реакции замещения электрофильного

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре

При электрофильном замещении не обязательно замещаются только атомы водорода. Могут замещаться и другие атомы и группы (алкилы, ацилы, галогены, нитро- и сульфо-группы). Такие реакции называются ипсо-замещением.



2.1. Реакции замещения электрофильного

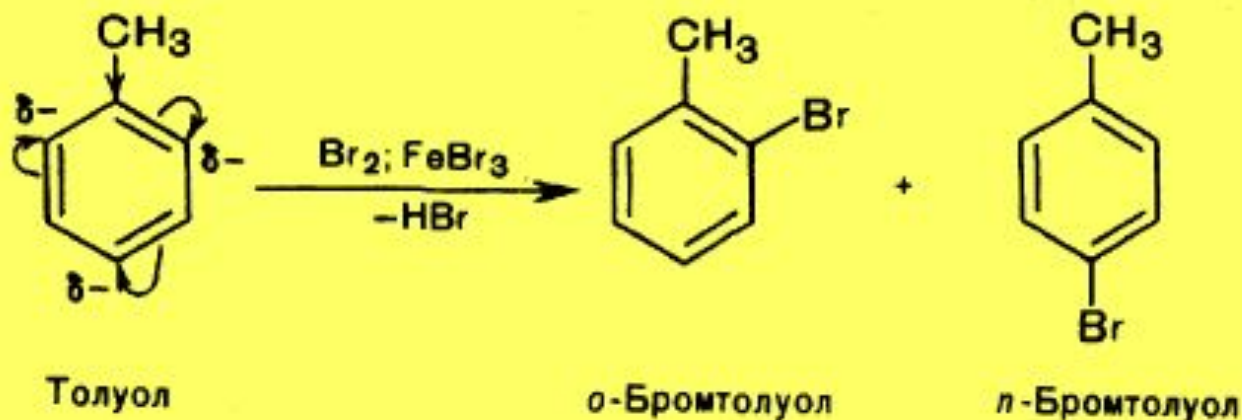
Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре

Заместители можно разделить на две группы в зависимости от проявляемого ими мезомерного эффекта: электронодонорные и электроноакцепторные.

Поскольку электронодонорные заместители повышают электронную плотность бензольного кольца, то они способствуют протеканию реакций электрофильного замещения. При этом вновь вступающая в молекулу электрофильная группа будет направляться уже имеющимся в бензольном кольце заместителем в *орто*- и *пара*-положения, т. е. в положения с наибольшей электронной плотностью. В связи с этим электронодонорные заместители называют заместителями I рода, или *орто*- и *пара*-ориентантами. Кроме гидроксильной группы —ОН и аминогруппы —NH₂, к заместителям I рода относятся также галогены и алкильные группы. Алкильные группы не могут участвовать в сопряжении, но они проявляют +I-эффект, действие которого передается на π-электронную систему ароматического кольца. Например, при бромировании толуола получают *орто*- и *пара*-замещенные производные.

2.1. Реакции замещения электрофильного

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре



Замещение в производных бензола, имеющих электронодонорные заместители I рода, происходит легче, чем в самом бензоле.

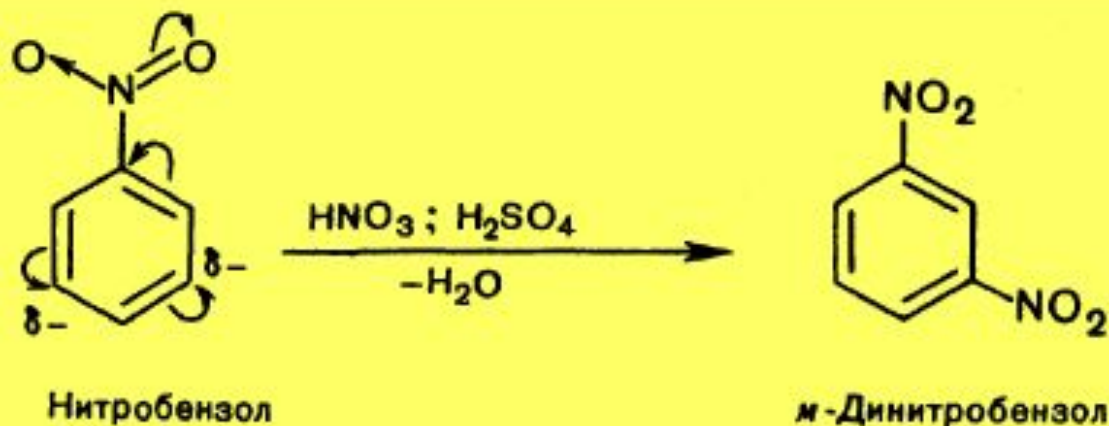
2.1. Реакции замещения - электрофильного

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре

Электроноакцепторные заместители, снижая электронную плотность кольца, понижают его реакционную способность в реакциях электрофильного замещения. Поэтому реакции протекают труднее, чем с бензолом. В то же время эти заместители ориентируют вновь вступающие электрофильные группы в *мета*-положение. В связи с этим электроноакцепторные заместители называют заместителями II рода, или *мета*-ориентантами. К этой группе принадлежат нитрогруппа $-\text{NO}_2$, сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$, альдегидная группа $-\text{CHO}$, карбоксильная группа $-\text{COOH}$. Реакции электрофильного замещения в производных бензола, имеющих заместители II рода, протекают значительно медленнее. Например, нитрование нитробензола идет в 10 000 раз медленнее, чем нитрование бензола.

2.1. Реакции замещения - электрофильного

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре



пы. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему. Поскольку они содержат более электроотрицательные атомы (азот, кислород), то общее π -электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, электронная плотность бензольного кольца в целом понижается и в результате ее перераспределения некоторый частичный отрицательный заряд возникает в *мета*-положении.

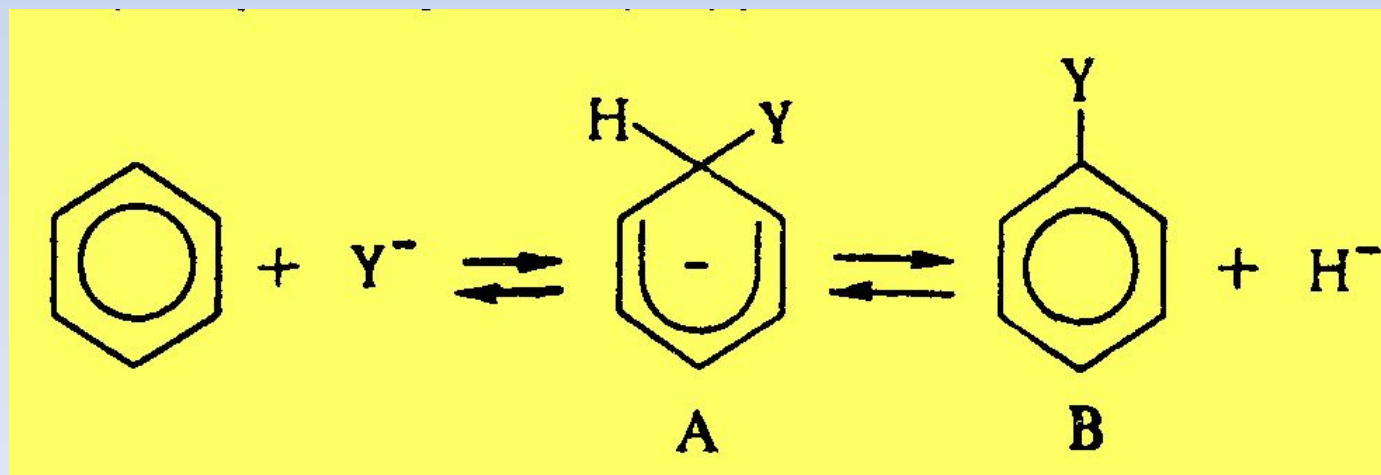
2.2. Реакции замещения – нуклеофильного

Механизм нуклеофильного замещения в ароматическом ядре

Образуется метастабильный промежуточный продукт, в котором замещаемый атом и новый заместитель одновременно связаны с бензольным кольцом. Образование этого продукта А сопровождается потерей бензольного сопряжения и, следовательно, устойчивости.

Бензольное сопряжение заменяется сопряжением пентадиенатного иона А.

Углеродный атом, при котором происходит замещение, приобретает тетраэдрическую конфигурацию:



3. Биохимические функции

3.1. Циклопентановое или циклопентеновое кольца входят в состав природных веществ — простагландинов.

Впервые простагландины были обнаружены в предстательной железе млекопитающих. Теперь известно, что они содержатся в небольших количествах почти во всех тканях и органах живых организмов. Неожиданным явилось их высокое содержание в мягком коралле. Один из простагландинов обнаружен в тканях лука.



простановая кислота

3. Биохимические функции

3.1. Простагландины являются регуляторами функций клетки и обладают гормональной активностью.

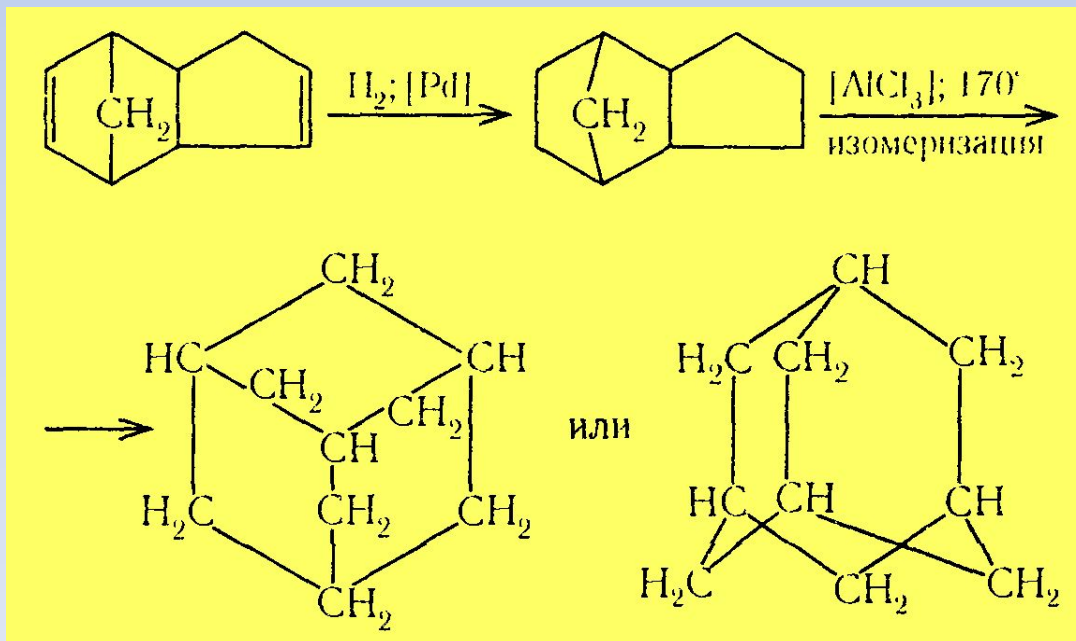
В отличие от гормонов они синтезируются в организмах не в специальных железах, а непосредственно в клетках. Выделено около 20 простагландинов - они стимулируют сокращение гладких мышц, понижают кровяное давление и проявляют иные виды терапевтического действия, причём в ничтожных концентрациях.

Простагландины получили широкое применение в медицине, ветеринарии, растениеводстве. Так, например, простагландин E1 применяется при лечении бронхиальной астмы.

3. Биохимические функции

3.2. Гексахлорциклогексан (гексахлоран), получаемый обычно присоединением хлора к бензолу на свету, применяется как инсектицид.

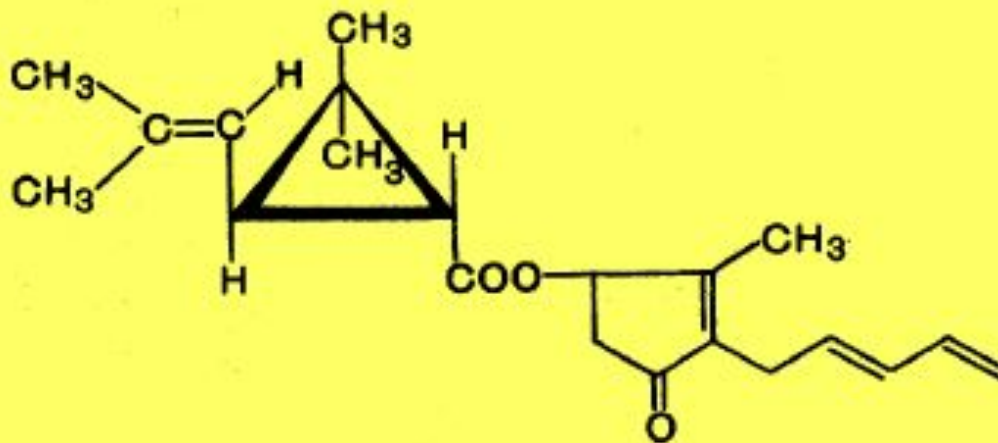
3.3. Адамантан (т. пл. 268 °С) впервые выделен из нефти. Альфа-метил-1-адамантилметиламин под названием ремантадин применяется как противогриппозное средство.



3. Биохимические функции

3.4. Пиретроиды

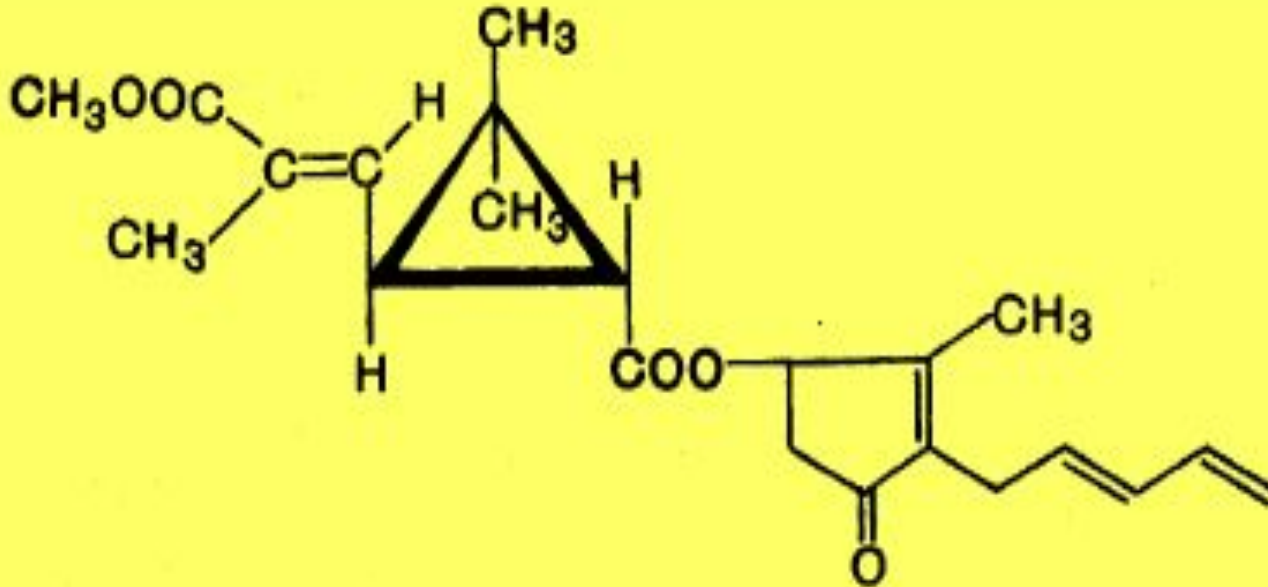
Пиретроиды. Соединения, имеющие в своем составе малые циклы, сравнительно редко встречаются в природе, но среди тех немногих природных соединений с трех- или четырехчленным циклом есть вещества с ярко выраженной специфической биологической активностью. Пиретрины, содержащиеся в некоторых растениях семейства астровых, например в ромашке далматской, обладают высокой инсектицидной активностью и в то же время низкой токсичностью для теплокровных животных и человека. Долгое время измельченная трава далматской ромашки (персидский порошок) была едва ли не единственным средством против клопов; о нем, персидском порошке,



Пиретрин I

3. Биохимические функции

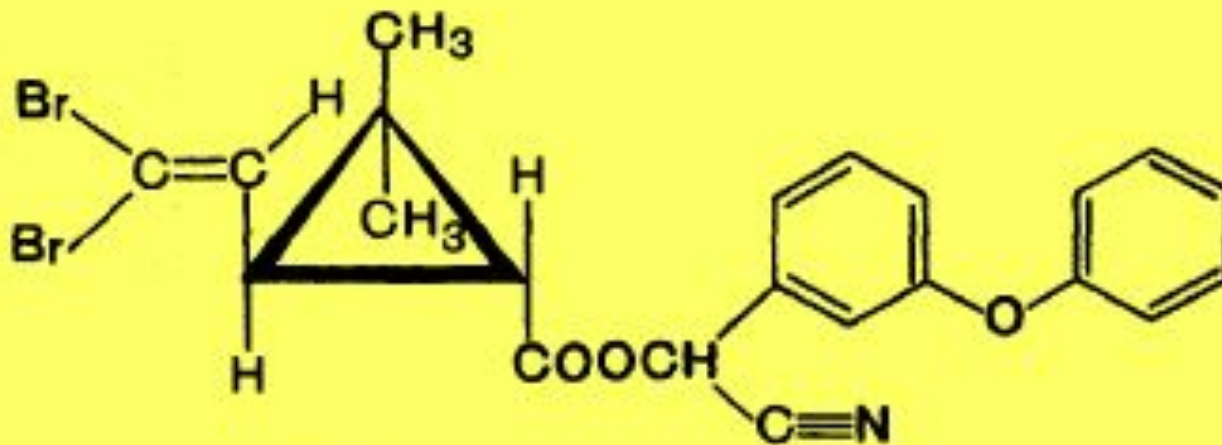
3.4. Пиретроиды



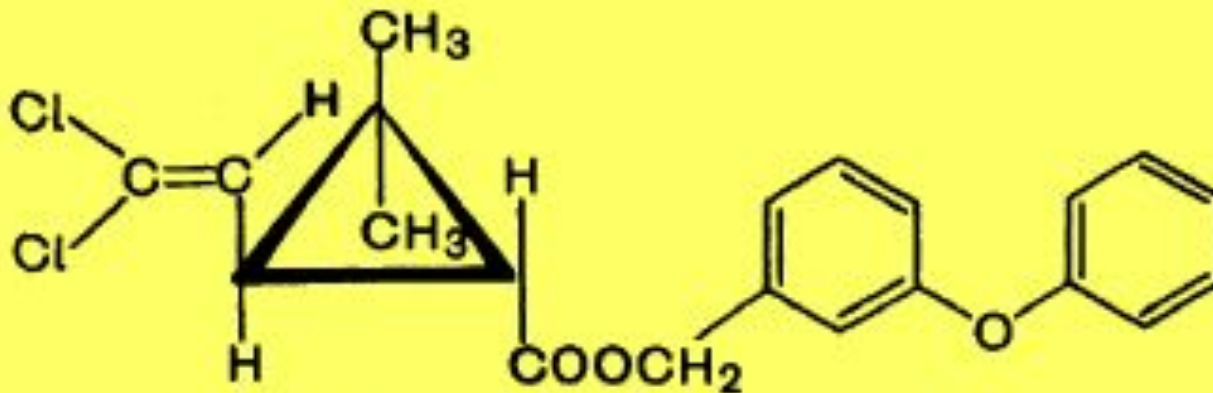
Пиретрин II

3. Биохимические функции

3.4. Пиретроиды



Дельтаметрин



Перметрин

3. Биохимические функции

3.5. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

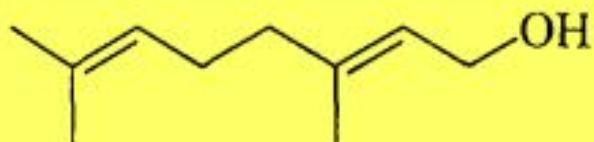
Количество компонентов, образующих душистое масло, весьма велико, однако большая часть из них относится к группе терпенов.

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.

3. Биохимические функции

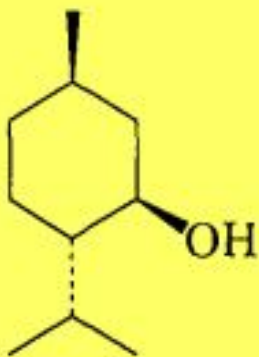
3.5. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ



гераниол
(масло герани)



цитронеллаль
(масло лимона)



менгтол
(масло перечной
мяты)



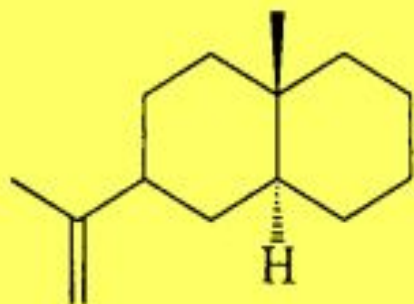
β -пинен
(масло сосны)



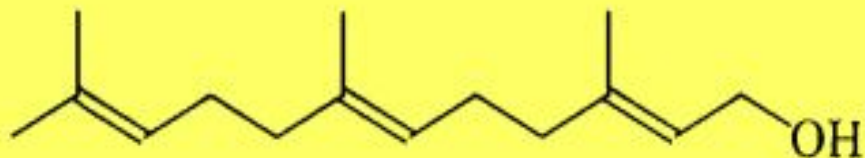
камфора
(масло камфорного
дерева)

3. Биохимические функции

3.5. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

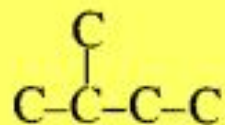


α -селинен (масло сельдерея)



фарнезол (масло цветов ромашки)

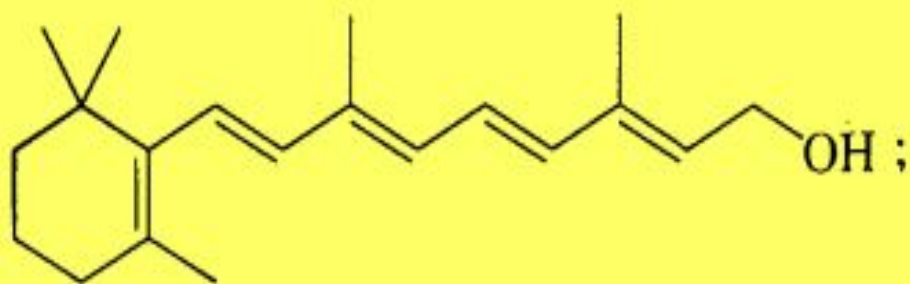
Хотя показанные соединения заметно различаются по строению, всех их объединяет принадлежность к группе монотерпенов: каждая из структур имеет в своем составе два изопреновых фрагмента



3. Биохимические функции

3.5. 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*)

3. Биохимические функции

3.5. 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.

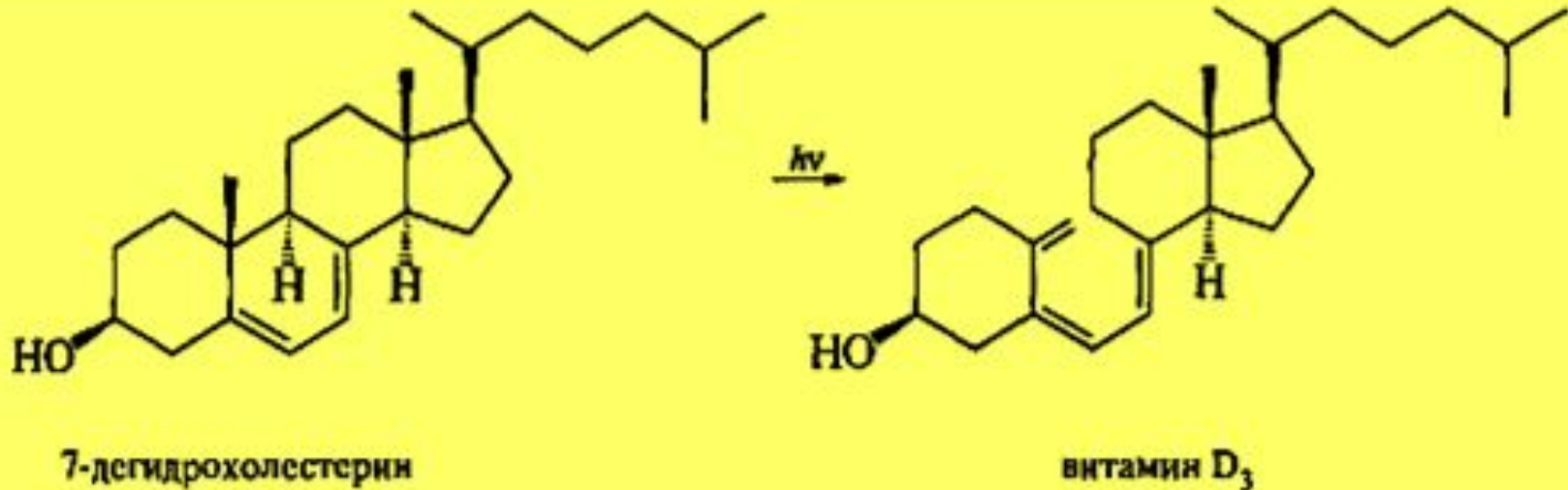
3. Биохимические функции

3.5. 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.

3. Биохимические функции

3.5. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

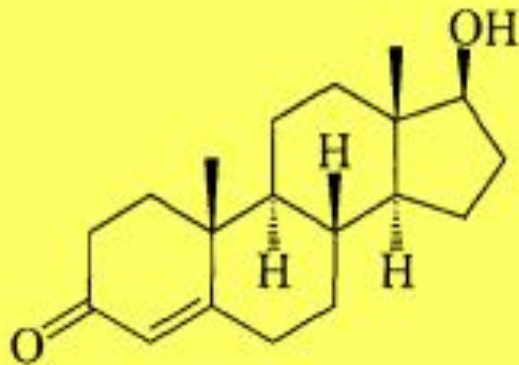


Ниже показаны некоторые другие стероиды, выполняющие важнейшие функции в организме.

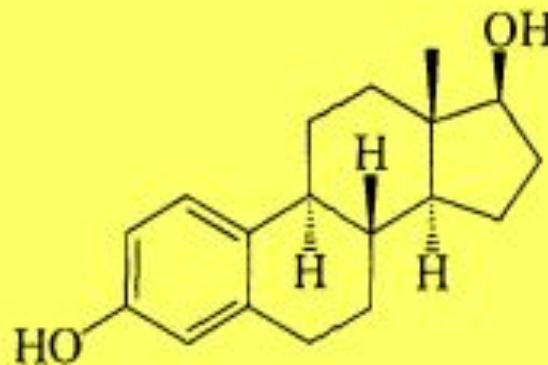
Тестостерон – главный половой мужской гормон. Он ответствен за нормальное развитие мужских признаков: укрепление мускулатуры, басовитый голос, рост волос на теле.

3. Биохимические функции

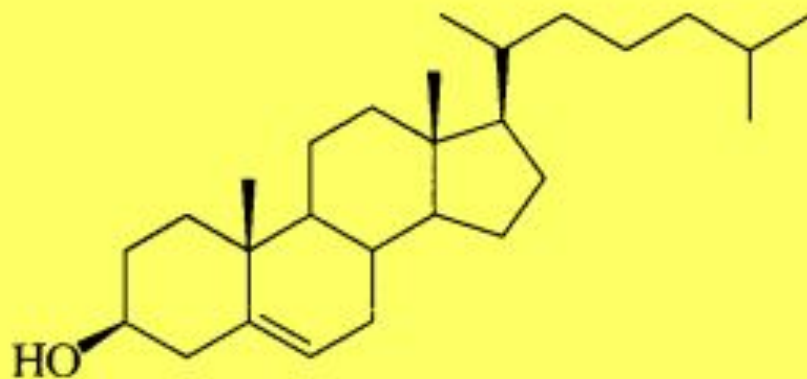
3.5. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ



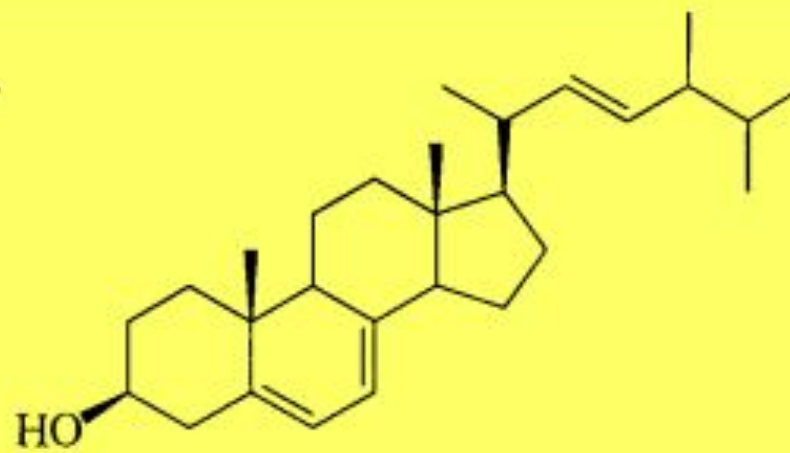
тестостерон



эстрадиол



холестерин



эргостерин

3. Биохимические функции

3.5. 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.



3. Биохимические функции

3.5. 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.

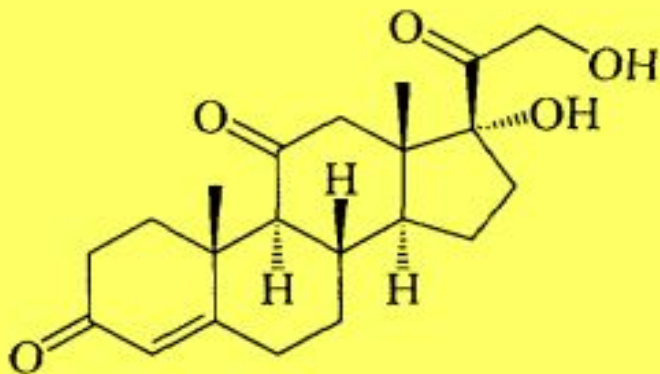
Неудивительно, что столь популярной стала диета, обеднённая холестерином. Соблюдая эту диету, не следует, однако, забывать, что вредным может быть только избыток холестерина.

3. Биохимические функции

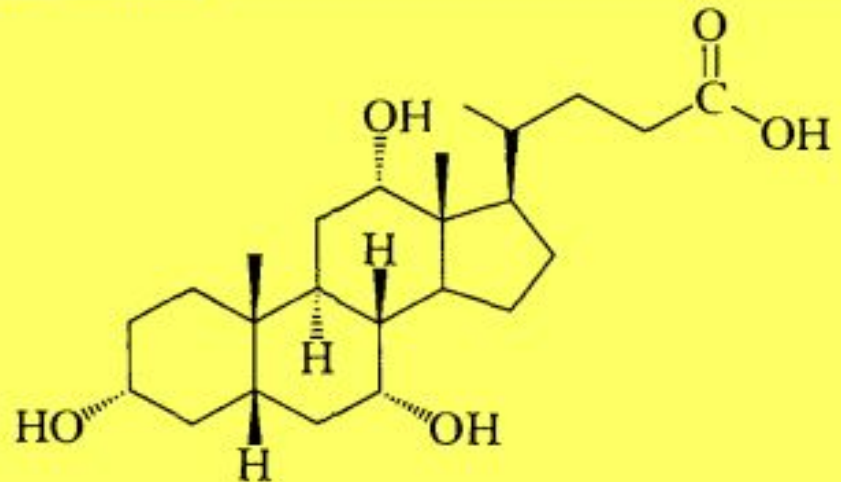
3.5. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

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

3. Биохимические функции

3.6. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

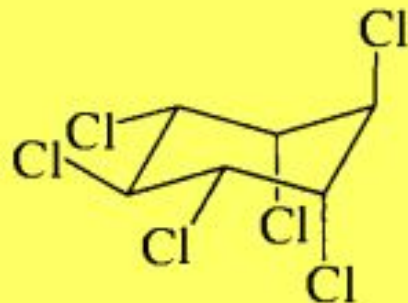
Галогенпроизводные углеводородов с большим трудом подвергаются в природе каким-либо превращениям и создают поэтому значительные экологические проблемы.

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

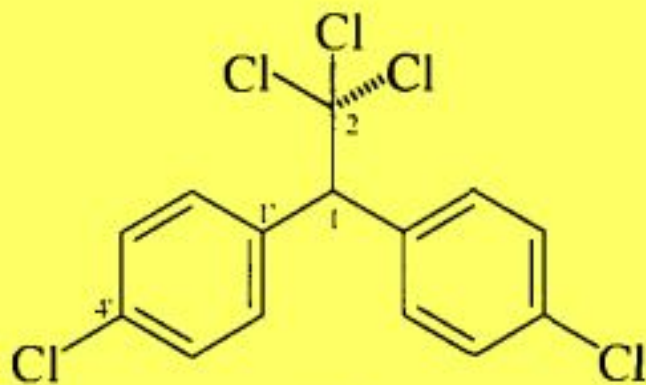
По тем же причинам запрещено применение 1,1-ди(4'-хлорфенил)-2,2,2- трихлорэтана (ДДТ).

3. Биохимические функции

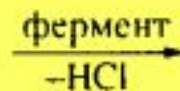
3.6. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ



гексахлорциклогексан
(гексахлоран, γ -изомер)



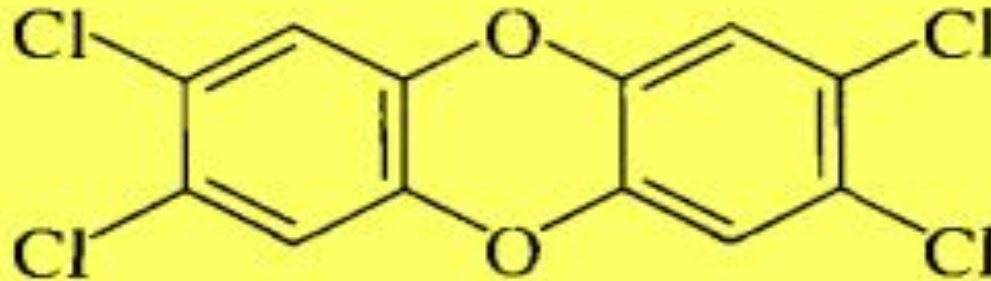
ДДТ



метаболит

3. Биохимические функции

3.7. 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 диоксина. 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".

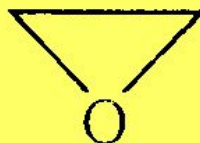
Получены данные и о его мутагенных свойствах.

3. Биохимические функции

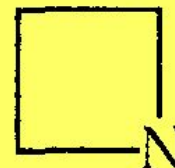
3.8. Гетероциклы



азиридин
(азанридин),
этиленимин



оксиран
(оксаиран),
оксид этилена



азетидин
(азастидин)



азол
(азаол),
пиррол



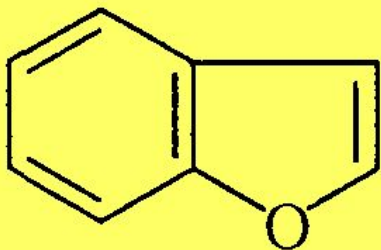
азалидин
(азаолидин),
пирролидин



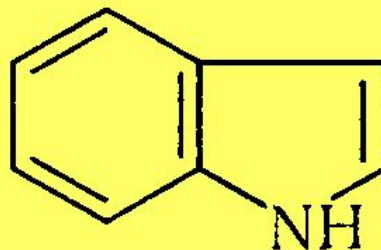
азин
(азаин),
пиридин

3. Биохимические функции

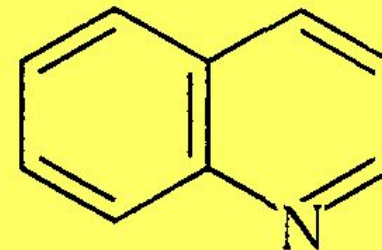
3.8. Гетероциклы



кумарон, или
бензофуран



индол, или
бензопиррол



хинолин, или
бензопиридин

3. Биохимические функции

3.8. 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.

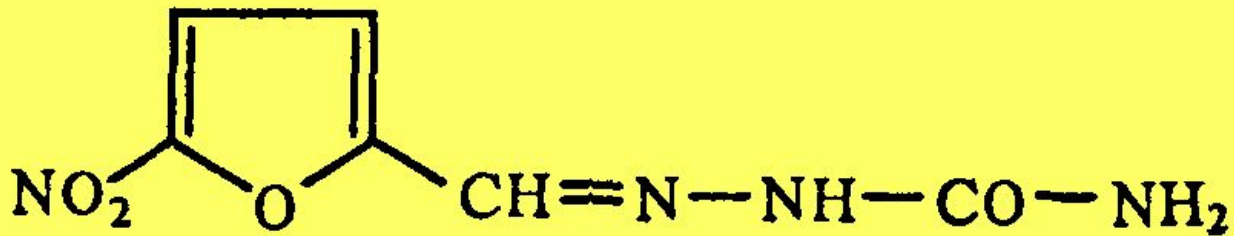
Из производных фурана наиболее важным соединением является альдегид фурфурол. В промышленных масштабах фурфурол получают в качестве побочного продукта при кислотном гидролизе древесины и пентозансодержащих отходов сельского хозяйства, главным образом кукурузных кочерыжек, подсолнечной лузги, соломы и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

3.8. 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.



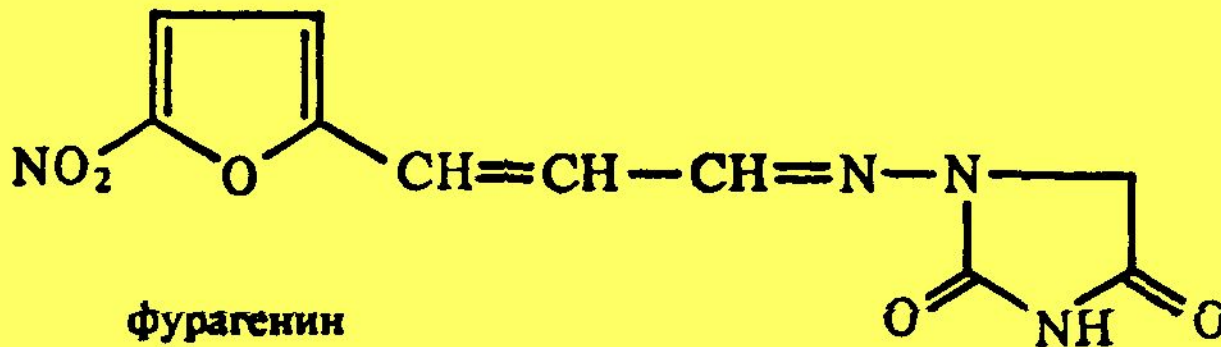
фурацилин

3.8. 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.



3.8. Гетероциклы

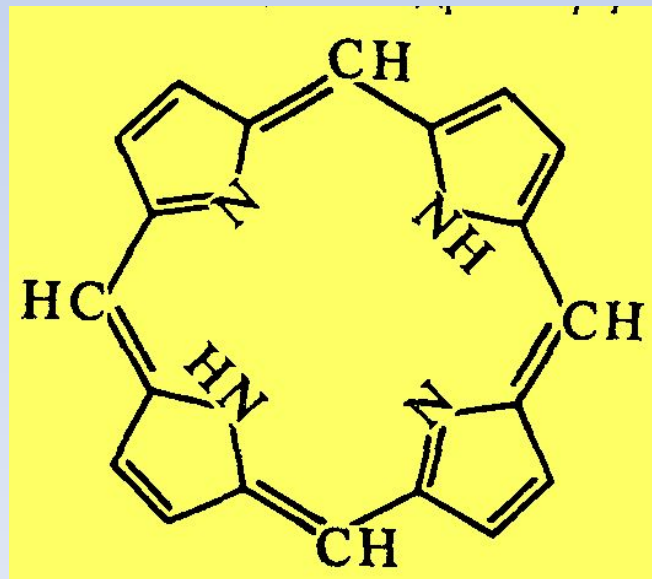
Интерес к химии тиофена возродился в недавние годы в связи с тем, что некоторые его производные обладают антигистаминным действием (способностью предупреждать развитие анафилактического шока), а также оказывают противовоспалительное действие. Кроме того, было показано, что природный продукт — витамин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

3.8. 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.

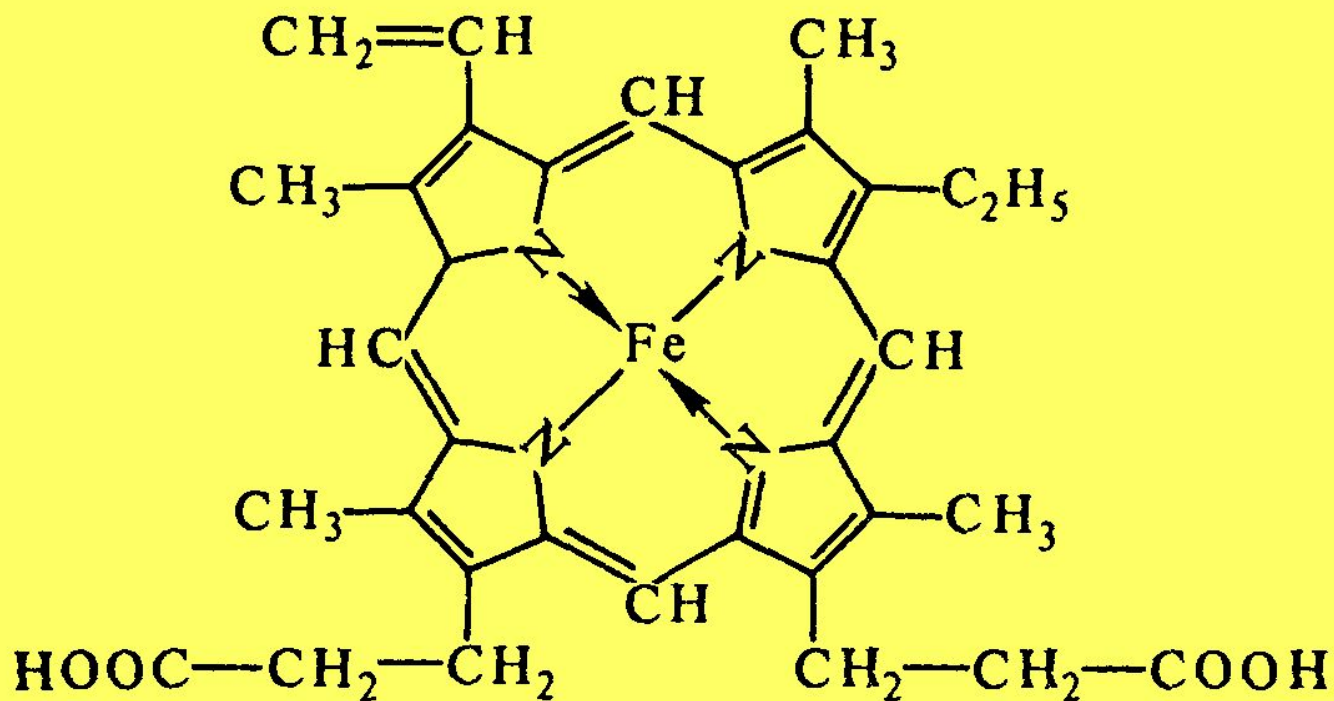
Все эти пигменты содержат плоское 16-членное кольцо — ядро порфина:



3.8. Гетероциклы

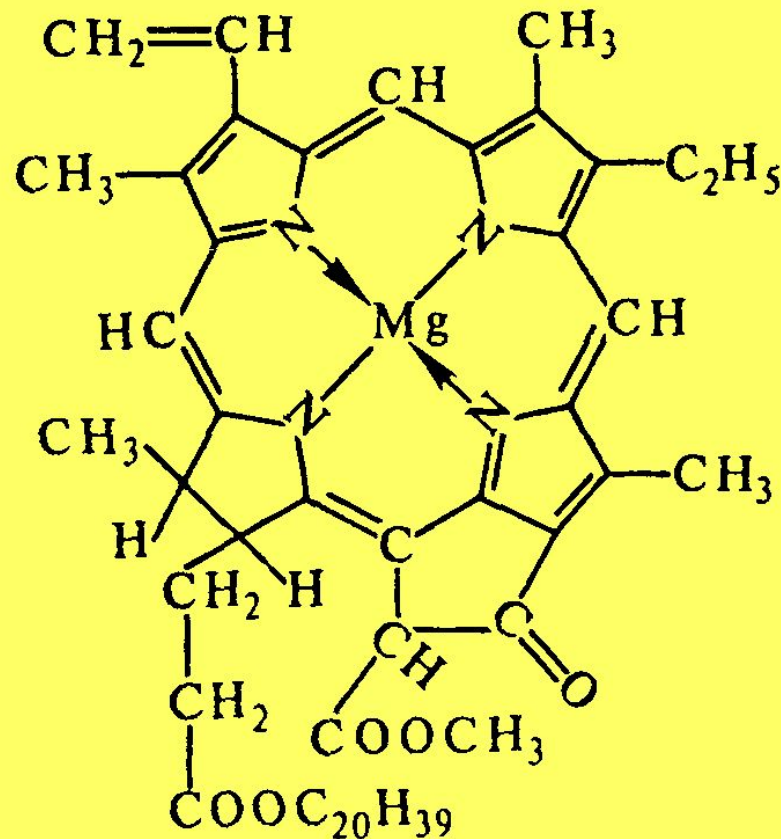
Природные пигменты являются металлическими хелатными (клетнеобразными) комплексами порфиринов.

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



3.8. Гетероциклы

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

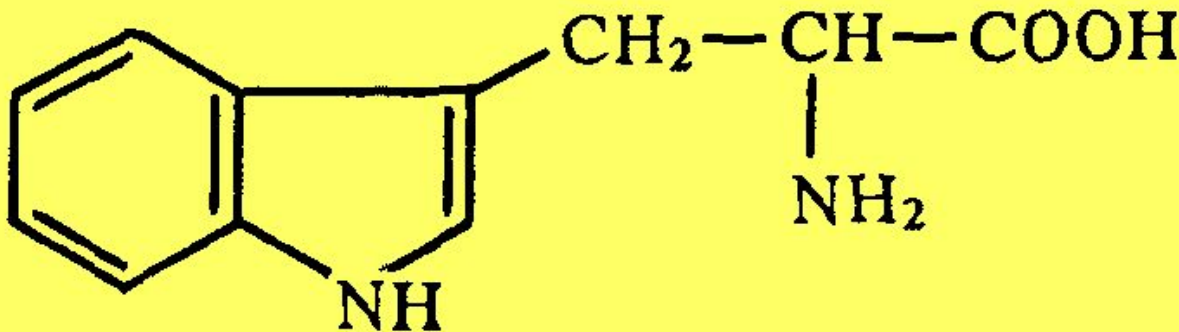


хлорофилл *a*

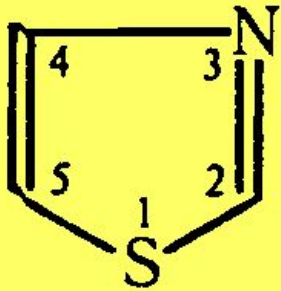
3.8. Гетероциклы

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.



3.8. 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:

3.8. Гетероциклы

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.

3.8. Гетероциклы

Алкалоиды

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

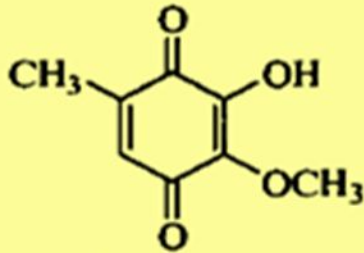
1. Алкалоиды группы пиридина (кониин, никотин, анабазин).
2. Алкалоиды группы хинолина (хинин, цинхонин).
3. Алкалоиды группы изохинолина (папаверин, наркотин, курарин).
4. Алкалоиды группы фенантренизохинолина (морфин, кодеин, тебаин).
5. Алкалоиды группы конденсированных пирролидинпиперидиновых циклов,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

3. Биологические функции

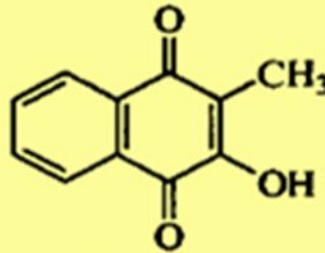
Большинство природных соединений растительного и животного происхождения, многие лекарственные вещества являются с химической точки зрения гетерофункциональными соединениями. При этом вещества природного происхождения преимущественно содержат такие функциональные группы, как гидроксильная, карбонильная, карбоксильная и аминогруппа.

3. Биологические функции

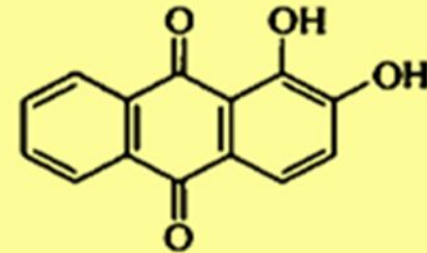
Природные хиноны (убихиноны)



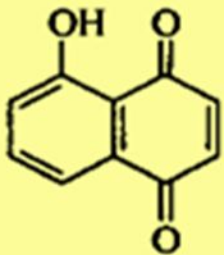
фумигатин
(антибиотик)



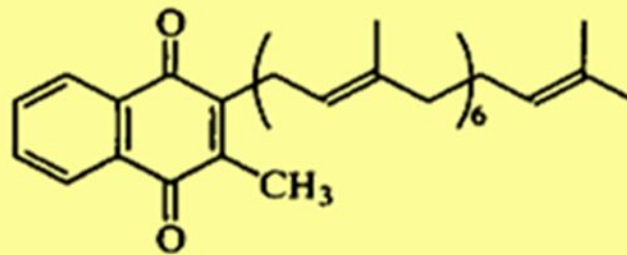
фтиокол
(антибиотик)



ализарин
(краситель)



юглон
(краситель)

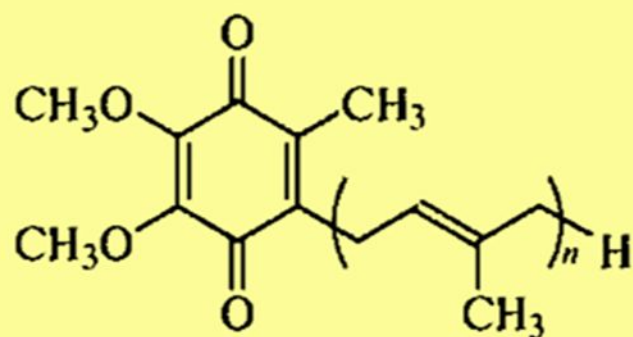


витамин К
(ответствен за нормальное
свертывание крови)

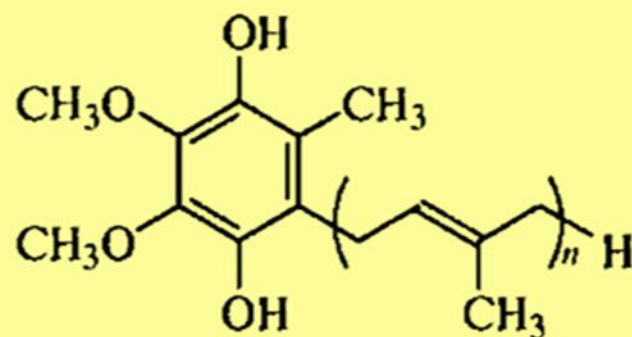
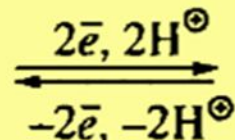
Многие природные хиноны являются красителями или физиологически активными соединениями.

3. Биологические функции

Среди многочисленных, протекающих в ней ферментативных реакции имеется значительное число таких, которые сопровождаются переносом электронов от одного субстрата к другому. Важными и незаменимыми участниками этих реакций являются производные 1,4-бензохинона – убихиноны. Об их незаменимости говорит уже название. Оно образовано от латинского слова «ubiquitous», что в переводе означает «присутствующий повсюду», и термина «хинон». Таким образом, убихиноны – это те хиноны, которые имеются внутри каждой живой клетки. В классификации ферментов они относятся к группе коферментов Q.



убихинон
(кофермент Q)



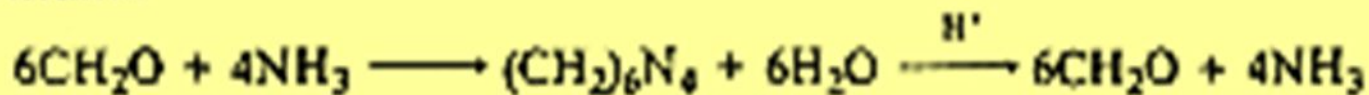
убихинол
(восстановленная форма кофермента Q)

3. Биологические функции

Гидрохинон (1,4-дигидроксибензол) — кристаллическое вещество, в природе встречается в связанном виде в растениях, например в листьях толокнянки. В технике гидрохинон получают восстановлением хинона, который был открыт в 1838 г. русским химиком А. А. Воскресенским, учителем Д. И. Менделеева. Гидрохинон исключительно легко окисляется, поэтому его применяют в фотографии в качестве проявителя. С хлоридом железа(III) гидрохинон дает зеленую окраску, которая при избытке реактива быстро переходит в желтую.

3. Биологические функции

При взаимодействии формальдегида с аммиаком образуется гексаметилентетрамин (уротропин). Это соединение было впервые синтезировано и изучено А. М. Бутлеровым (1860). При нагревании раствора уротропина в присутствии кислоты он медленно гидролизуется с образованием исходных соединений — формальдегида и аммиака.



Формаль-
дегид

Гекса-
метилен-
тетрамин

Уротропин применяется для лечения воспалительных заболеваний мочевых путей. Терапевтический эффект основан на дезинфицирующем действии формальдегида, который выделяется при кислотном гидролизе уротропина. В щелочной среде уротропин устойчив, поэтому при щелочной реакции мочи больного уротропин не оказывает лечебного эффекта.

3. Биологические функции

Бензальдегид $C_6H_5CH=O$ — бесцветная маслянистая жидкость с запахом горького миндаля. Не растворим в воде. Используется для получения красителей, душистых и лекарственных веществ. В природе встречается в связанном виде в горьком миндале, листьях лавровишни, косточках абрикосов, персиков, слив.

Бензойная кислота C_6H_5COOH . Широко распространена в природе, содержится в различных растительных смолах, в ягодах растений семейства брусничных — клюкве, бруснике, чернике. Соли и эфиры бензойной кислоты называются бензоатами.

3. Биологические функции

- 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.