



Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский
университет им. акад. И. П. Павлова

Кафедра общей и биоорганической химии

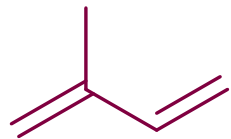
ИЗОПРЕНОИДЫ

д.х.н. Попова Е.А.

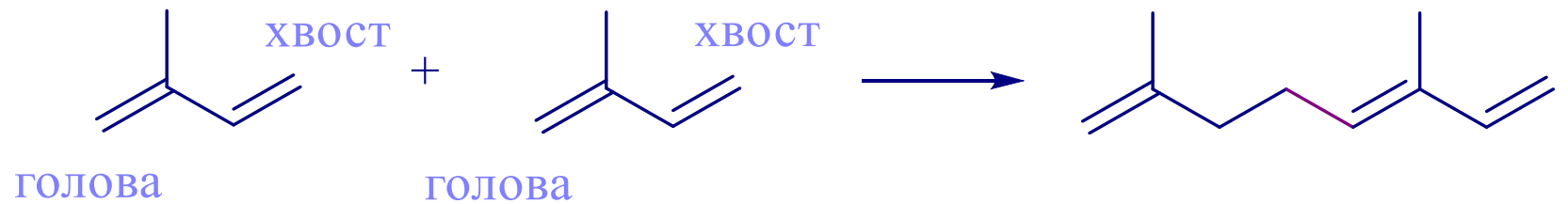
Санкт-Петербург
2023

Изопреноиды

Обширный класс природных соединений, образующихся в организмах из мевалоновой кислоты, которая в микросомах клеток превращается в 5-тиуглеродные фрагменты со скелетом изопрена.



Изопрен
(2-метилбута-1,3-диен)



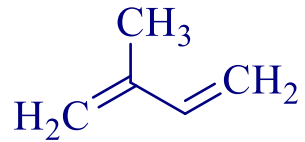
Изопреноиды образуются в результате соединения молекул изопрена по типу “голова к хвосту” (“изопреновое правило”, Л. Ружичка).

- Терпены и терпеноиды;
- Стероиды

Классификация терпеноидов

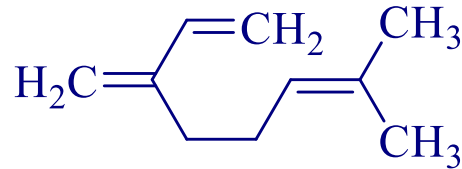
По числу изопреновых звеньев в молекуле

Гемитерпеноиды – C_5



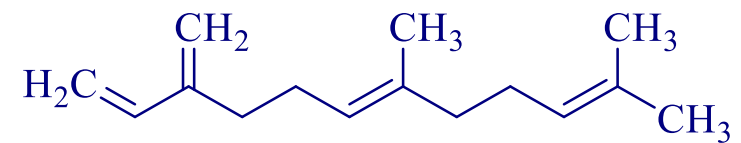
изопрен

Монотерпеноиды – C_{10}



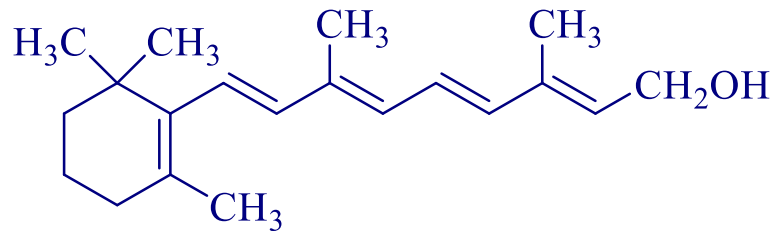
мирцен

Сесквитерпеноиды – C_{15}



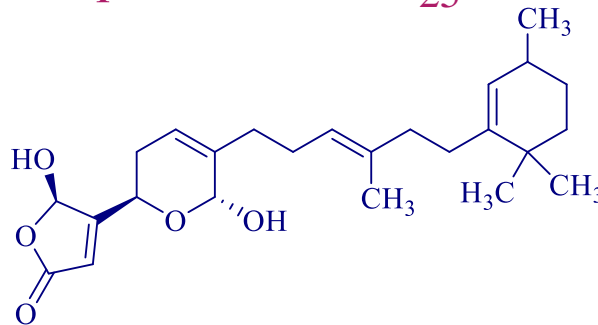
(E)- β -фарнезен

Дитерпеноиды – C_{20}



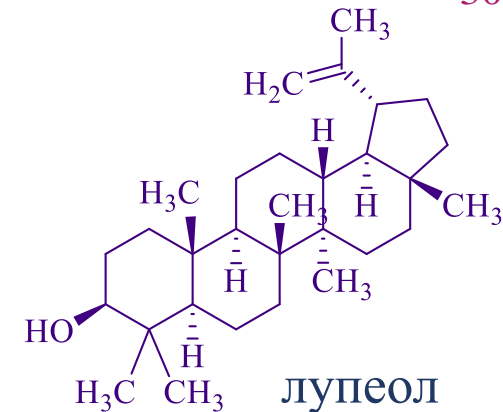
ретинол

Сестерпеноиды – C_{25}



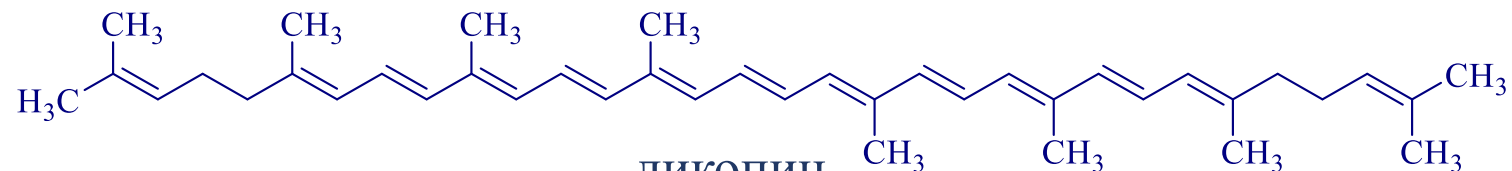
манаолид

Тритерпеноиды – C_{30}



лупеол

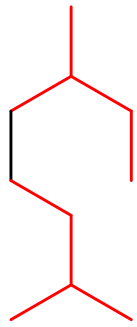
тетратерпены – C_{40}



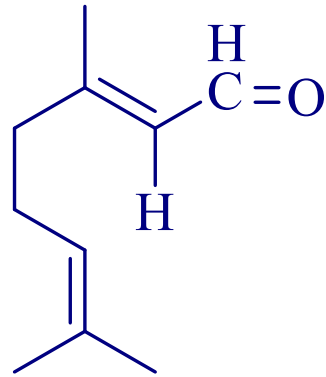
ЛИКОПИН

Монотерпеноиды

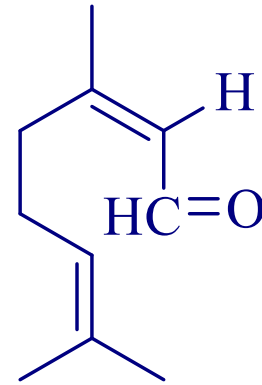
Ациклические монотерпеноиды



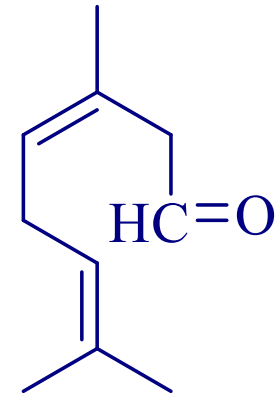
2,6-диметилоктан



гераниаль (*E*-изомер)



нераль (*Z*-изомер)



изоцитраль

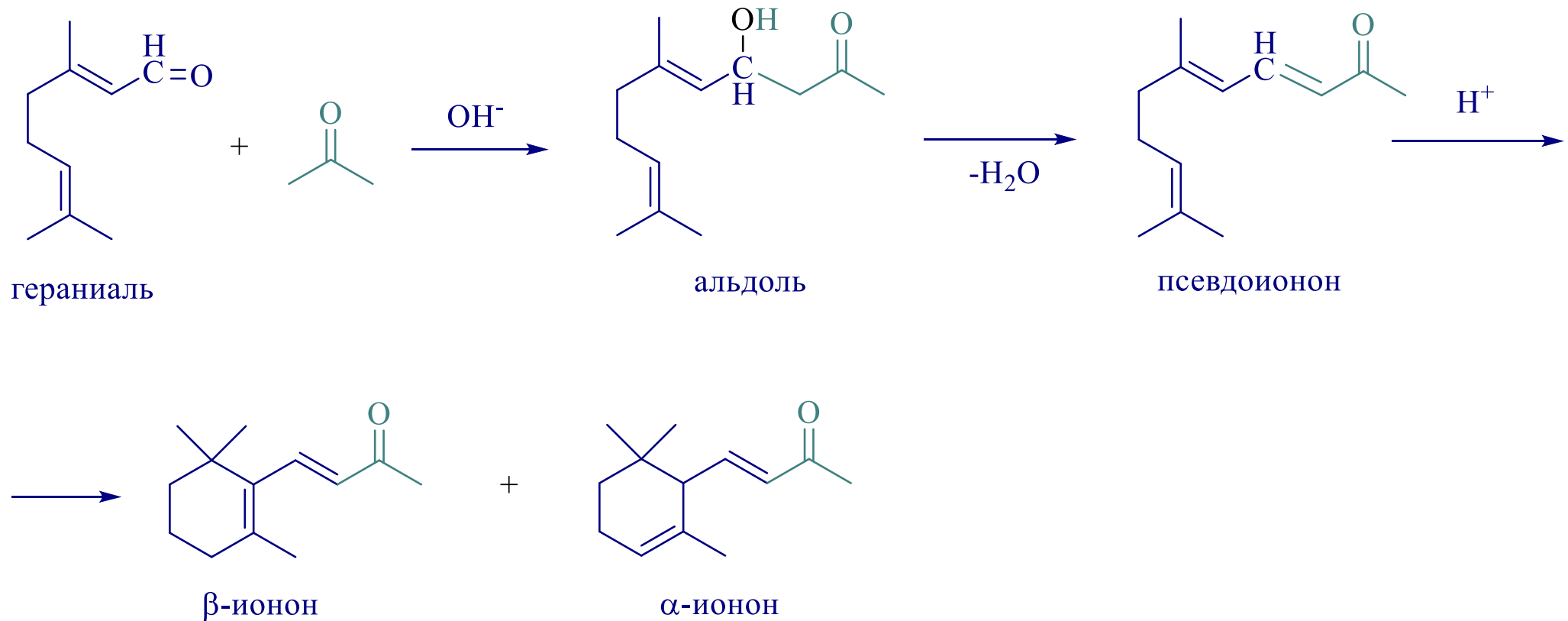
Цитраль: смесь стереоизомеров 3,7-диметилокта-2,6-диенала и незначительного количества изоцитраля.

Цитраль содержится в эфирных маслах – лимонном, эвкалиптовом и лемонграссовом.

Монотерпеноиды

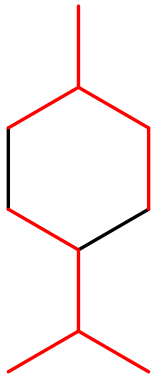
Ациклические монотерпеноиды

Фрагмент синтеза витамина А

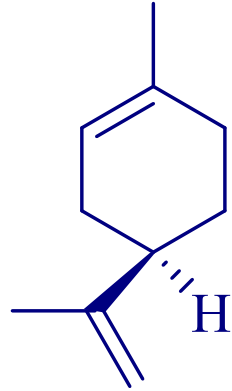


Монотерпеноиды

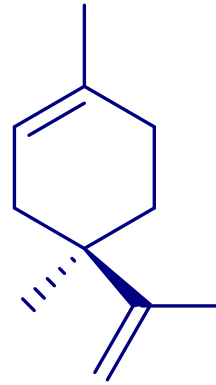
Моноциклические монотерпеноиды



МЕНТАН

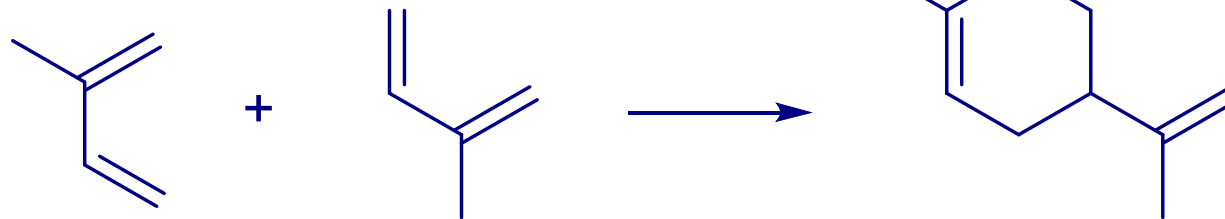


(*R*)-лимонен



(*S*)-лимонен

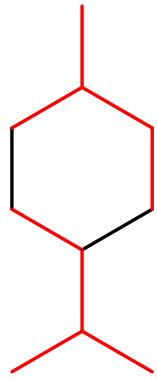
(*R*)-лимонен содержится в эфирных маслах цитрусовых,
(*S*)-лимонен – в скипидарах и эфирных маслах хвойных растений.



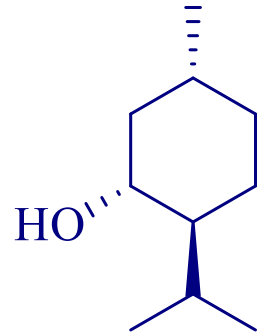
ДИПЕНТЕН

Монотерпеноиды

Моноциклические монотерпеноиды

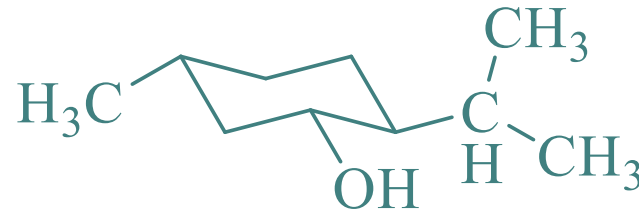


МЕНТАН



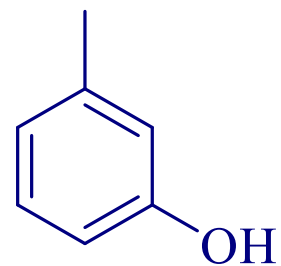
МЕНТОЛ

(1*R*,3*R*,4*S*)-(-)-ментан-3-ол

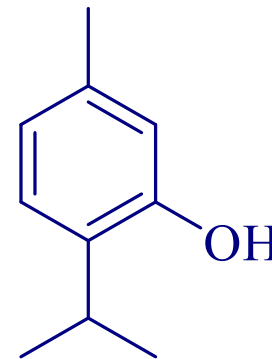
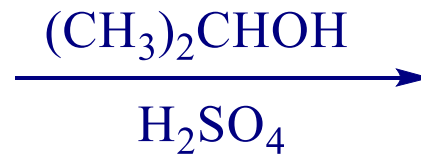


Ментол содержится в эфирном масле мяты перечной.

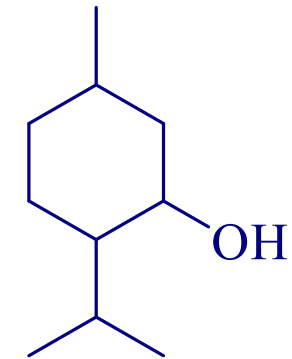
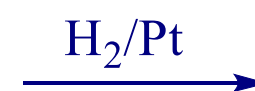
Получение в промышленности рацемического ментола



мета-крезол



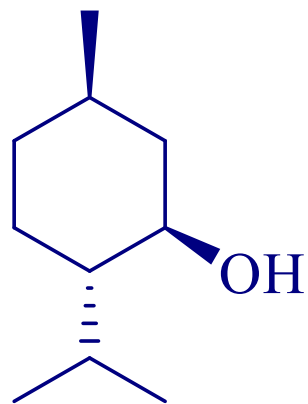
ТИМОЛ



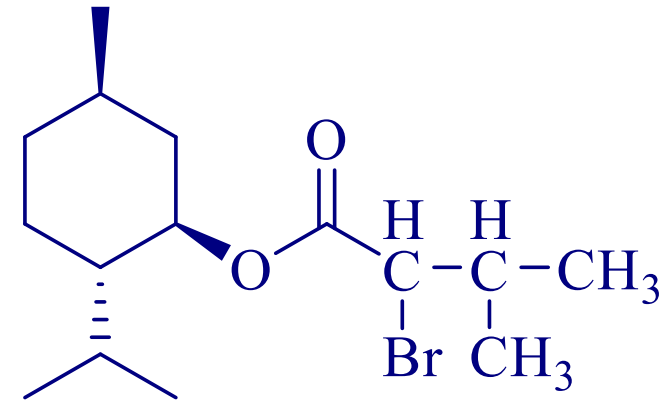
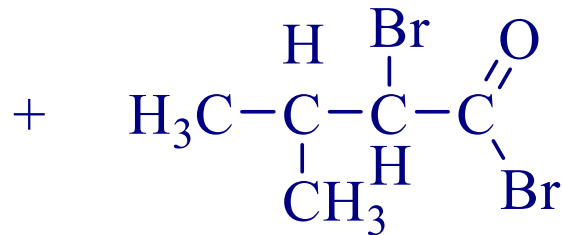
МЕНТОЛ

Монотерпеноиды

Моноциклические монотерпеноиды



МЕНТОЛ



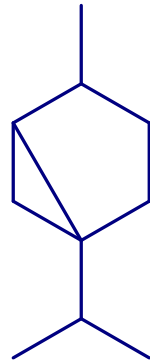
ментоловый эфир
2-бром-3-метилбутановой кислоты

Входит в состав валокордина и корвалола

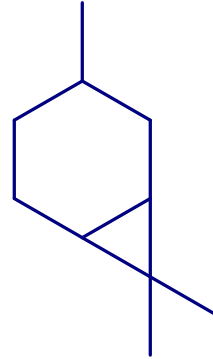
Монотерпеноиды

Бициклические монотерпеноиды

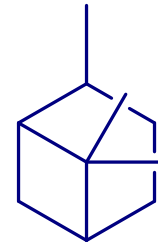
Классифицируют по углеродным скелетам родоначальных углеводородов на 7 групп:



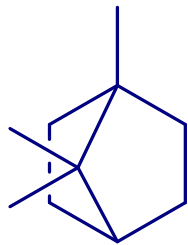
туян



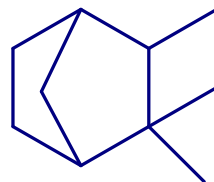
каран



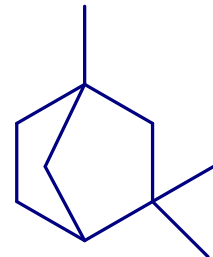
пинан



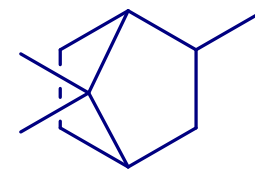
камфан



изокамфан



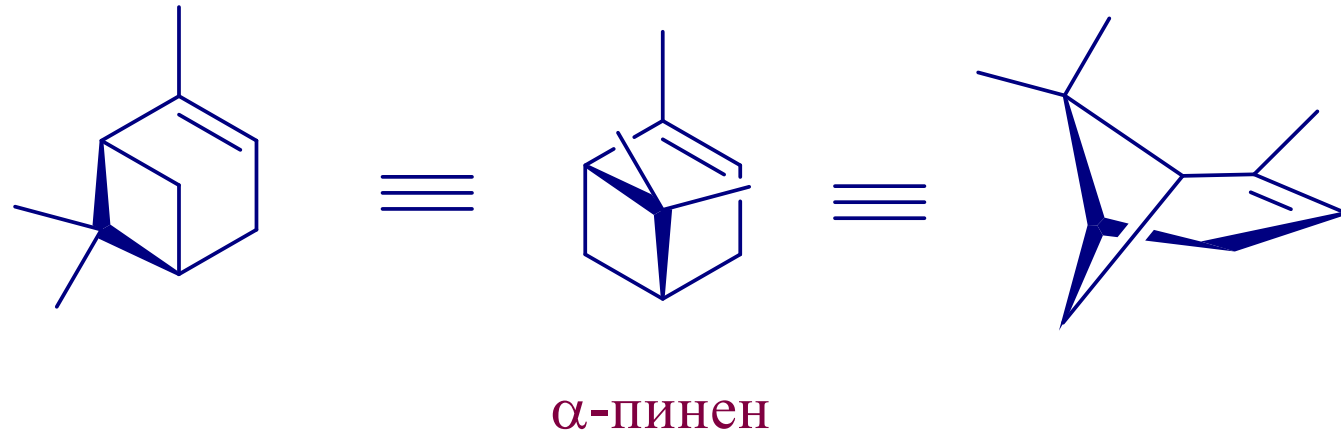
фенхан



изоборнилан

Монотерпеноиды. Группа пинана

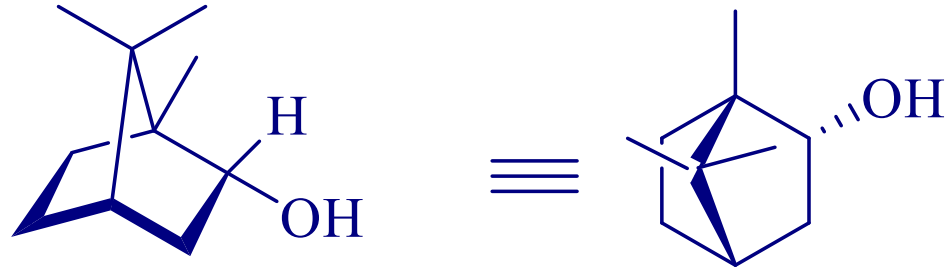
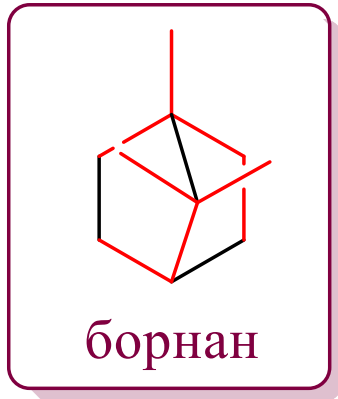
Бициклические монотерпеноиды



α -Пинен – один из самых распространенных в природе терпеноидов. Пинен входит в состав различных эфирных масел, является главным компонентом скипидаров хвойных растений.

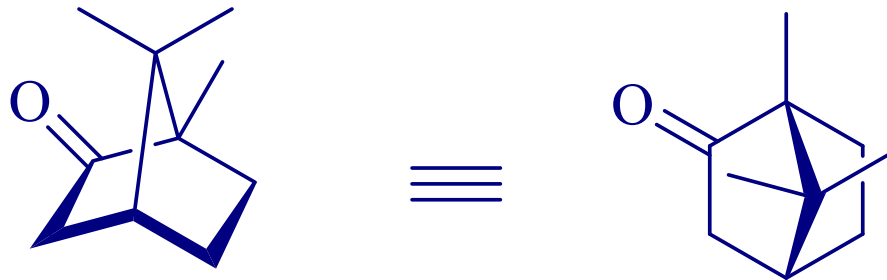
Монотерпеноиды. Группа борнана

Бициклические монотерпеноиды



борнеол
(борнан-2-ол)

Борнеол (борнан-2-ол) содержится в эфирном масле валерианы, тимьяна, борнейского лавра.



камфора
(борнан-2-ол)

(1*R*,4*R*)-Камфора содержится в древесине камфорного лавра. (1*S*,4*S*)-камфора – в эфирных маслах некоторых видов полыни.

Бициклические монотерпеноиды. Химические свойства

Перегруппировка Вагнера-Меервейна (I рода)

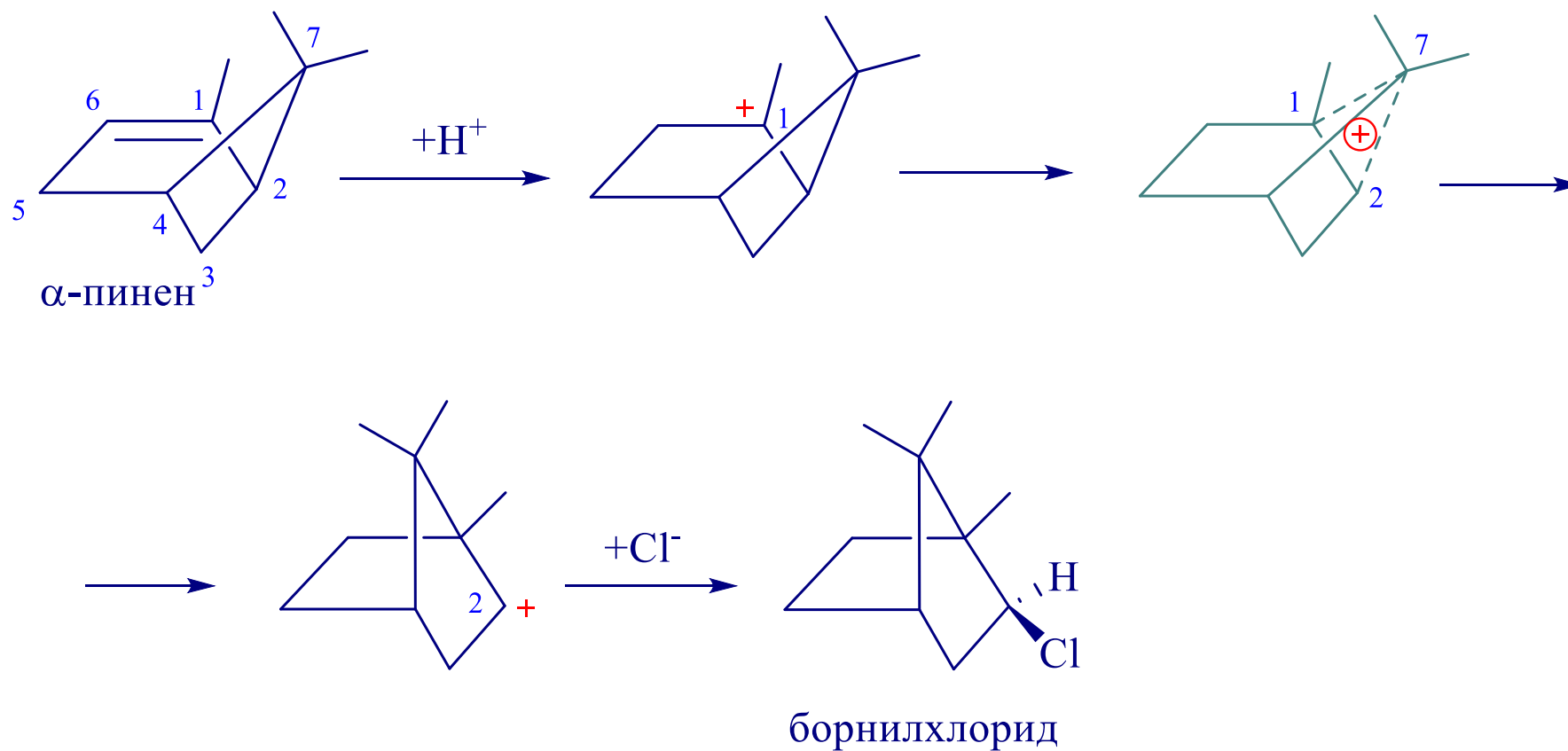


В 1899 году Е.Е. Вагнер объяснил перегруппировку, происходящую при реакции α -пинена в присутствии HCl с получением борнилхлорида, а затем и камфена. При этом было показано, что дважды происходит перегруппировка скелета молекулы.

Бициклические монотерпеноиды. Химические свойства

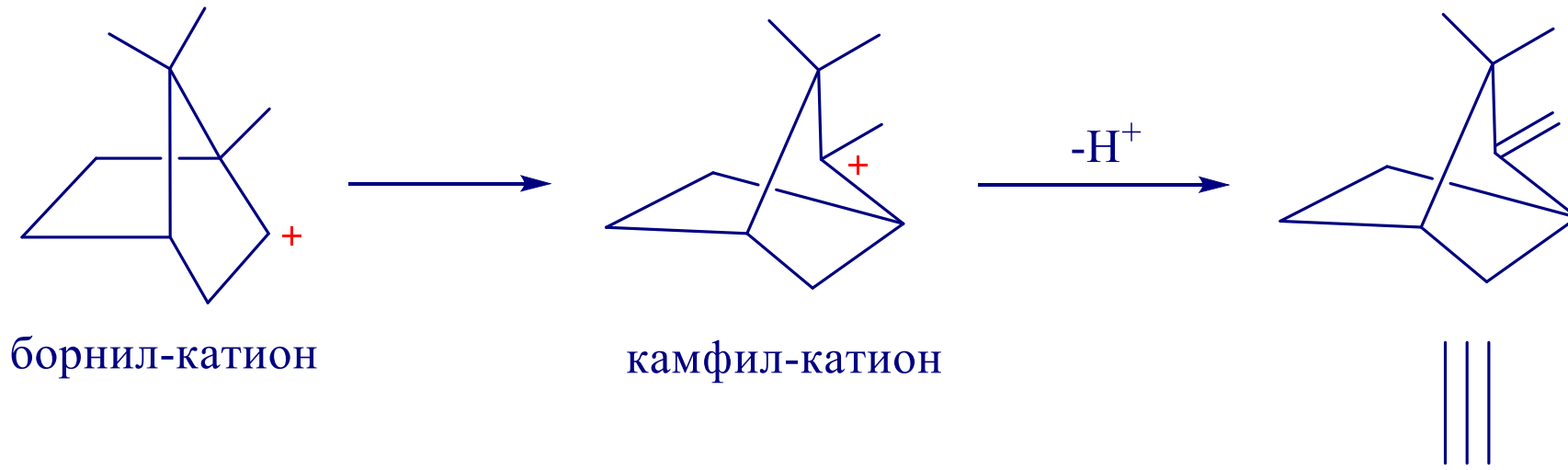
Перегруппировка Вагнера-Меервейна (I рода)

Превращение α -пинена в борнилхлорид



Бициклические монотерпеноиды. Химические свойства

Перегруппировка Вагнера-Меервейна (I рода)

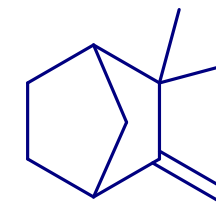


борнил-катион

камфил-катион

Превращение борнил-катиона в камфен

Изокамфановый
скелет

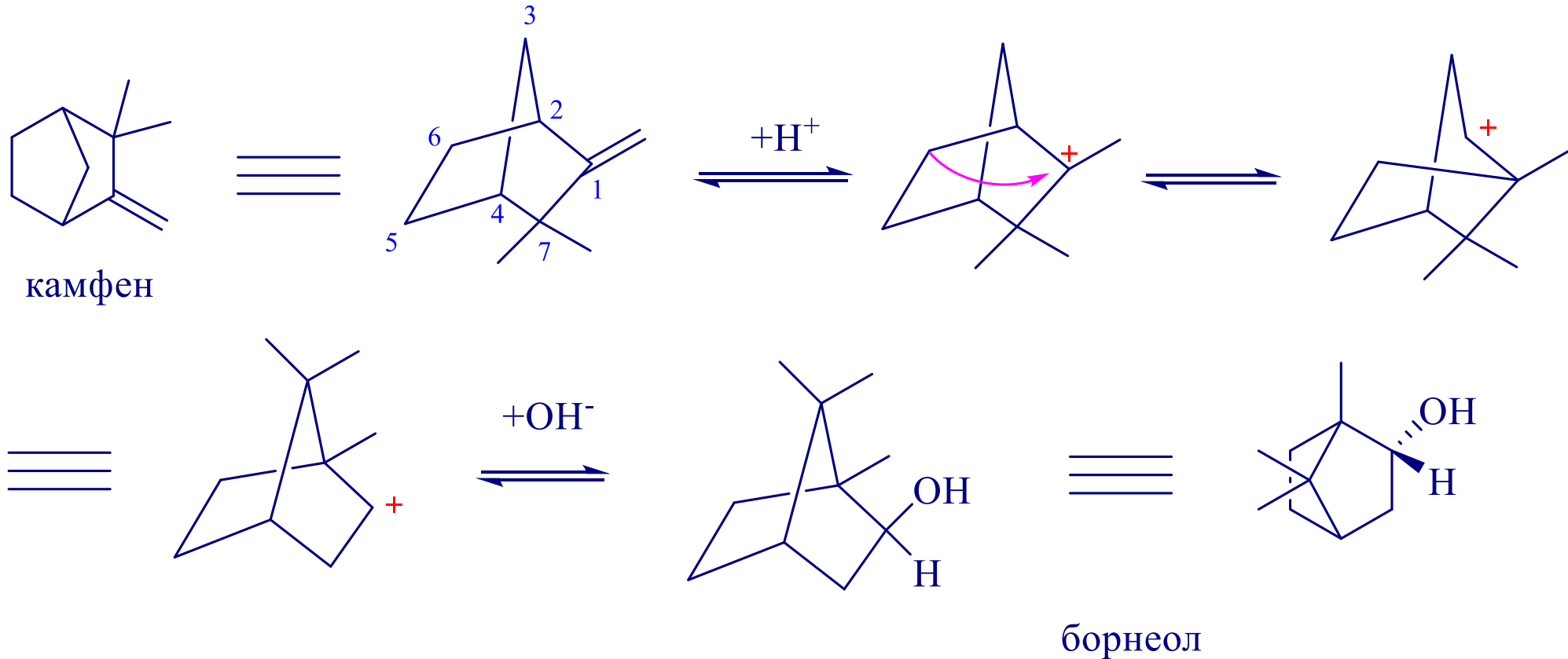


камфен

Бициклические монотерпеноиды. Химические свойства

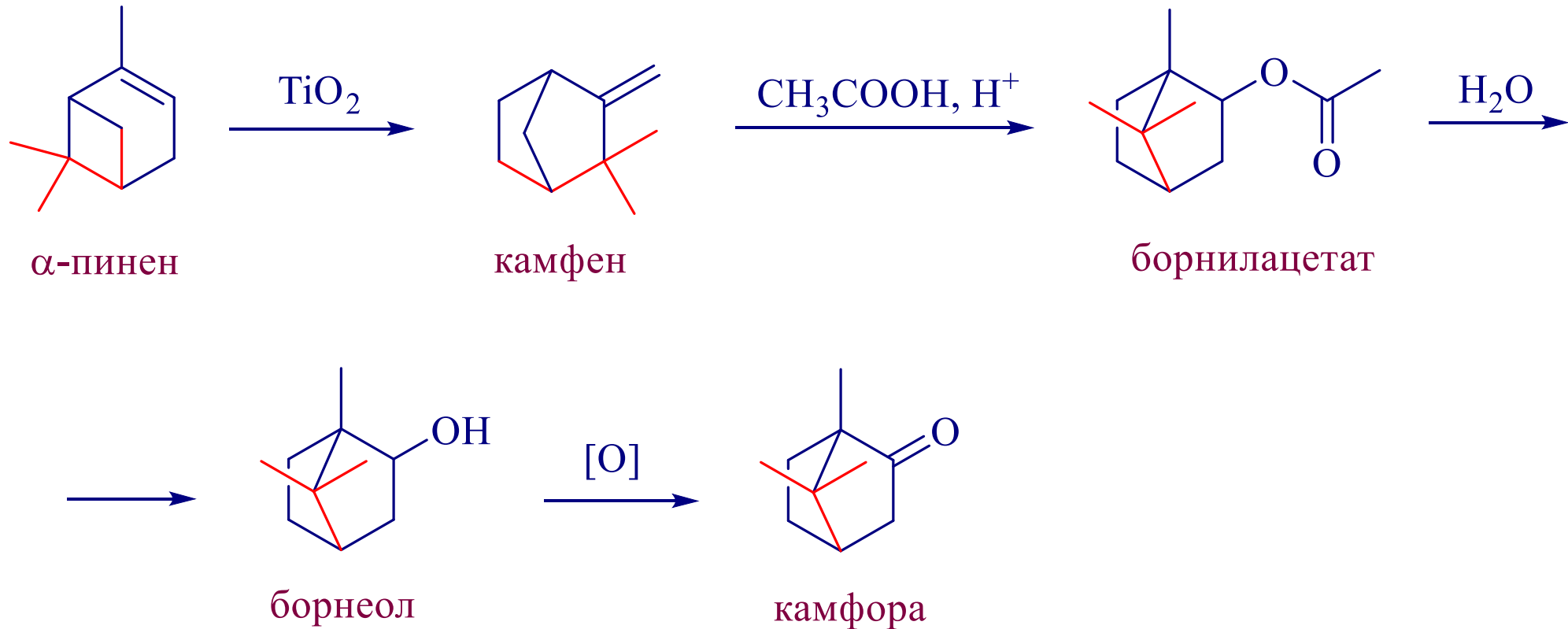
Перегруппировка Вагнера-Меервейна (I рода)

Преобразование камфена в борнеол

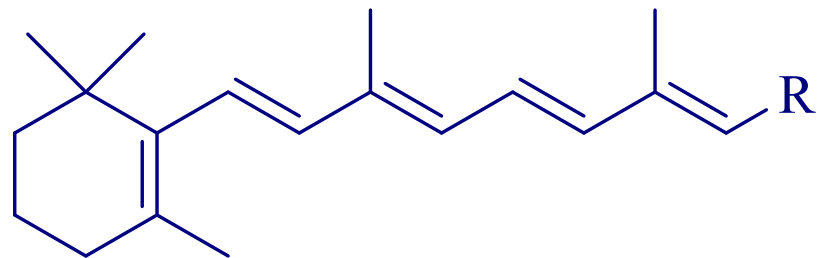


Монотерпеноиды. Группа борнана

Промышленный способ получения синтетической камфоры из α -пинена
(В. Е. Тищенко, Г. А. Рудаков, С. Я. Коротов)



Ди- и тетратерпеноиды



Четыре изопреновых звена

Ретинол (витамин А) и ретиналь образуются из каротиноидов. Оба соединения принимают участие в зрительном цикле.

ретинол ($R = CH_2OH$)

ретиналь ($R = CH=O$)

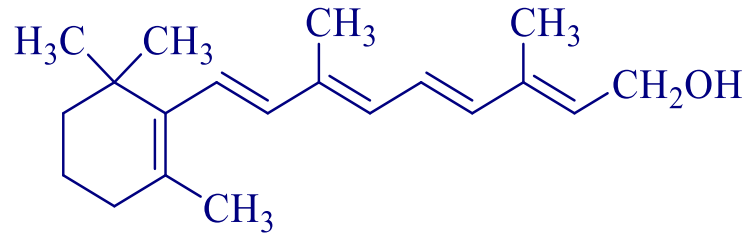


Восемь изопреновых звеньев

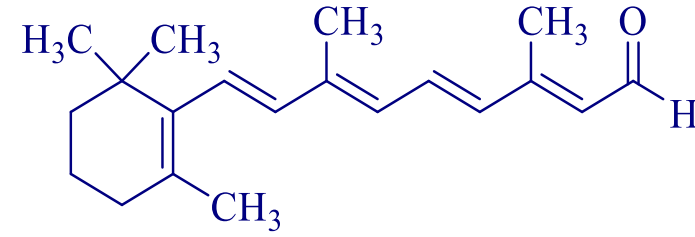
β -Каротин содержится в листьях растений, где совместно с хлорофиллом участвует в фотосинтезе.

β -каротин

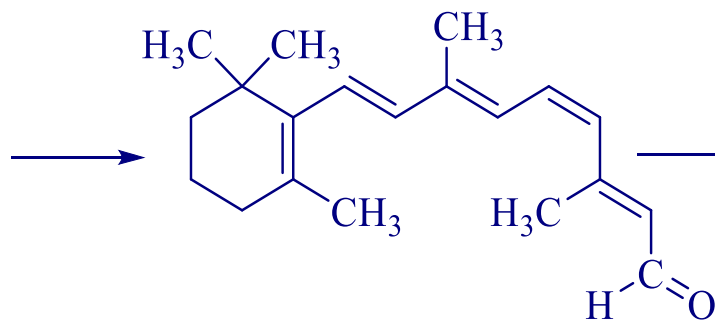
Дитерпеноиды. Участие ретинола и ретиналя в зрительном цикле



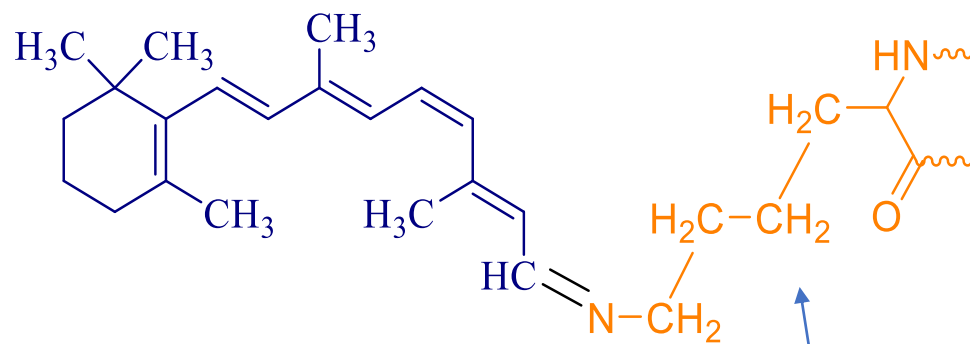
транс-ретинол



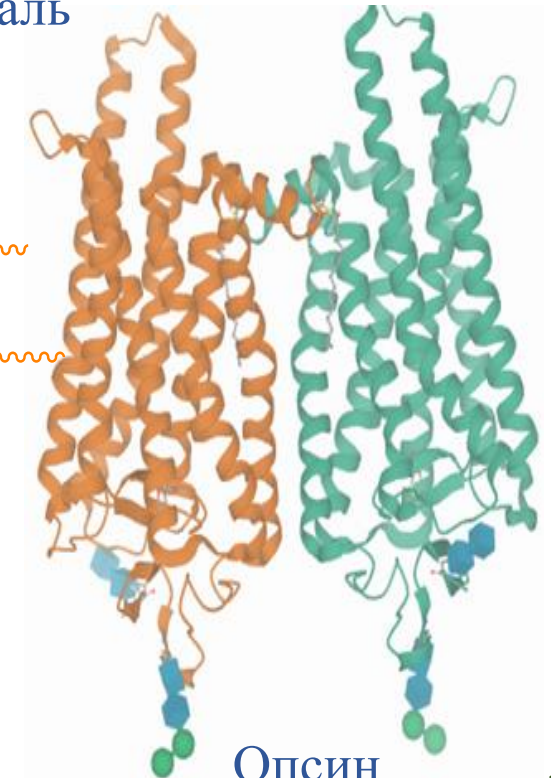
транс-ретиналь



11-цис-ретиналь



Lys-296

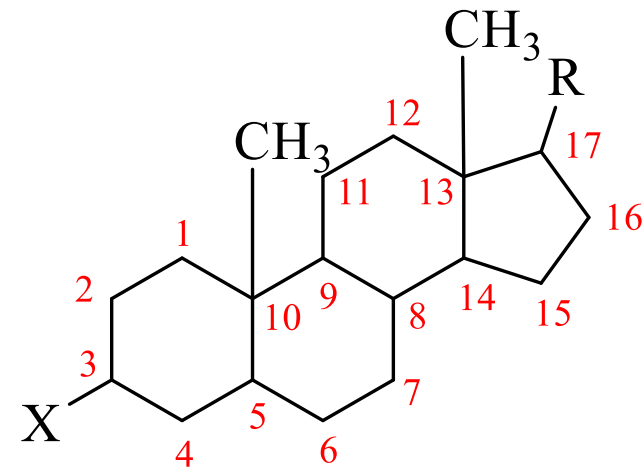
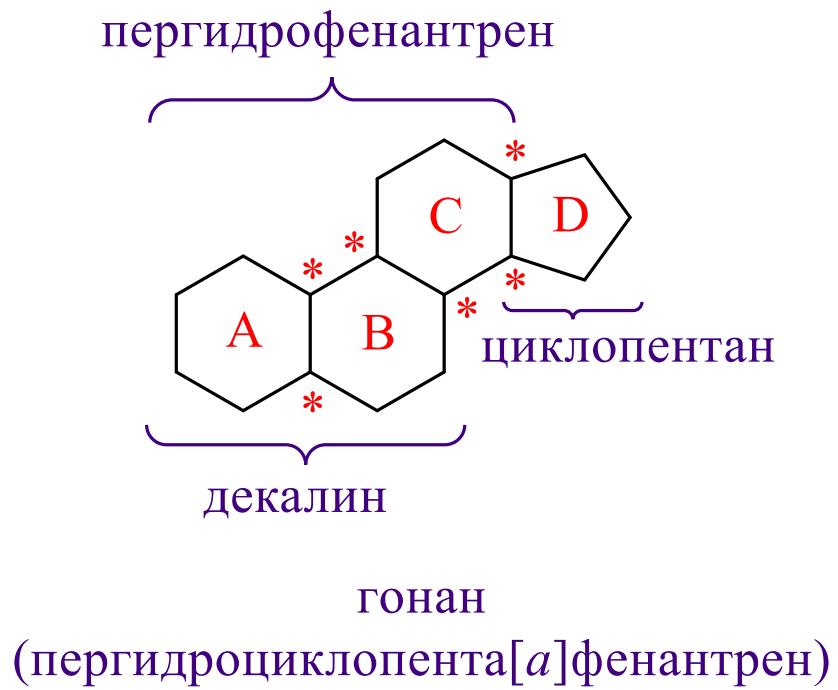


Опсин

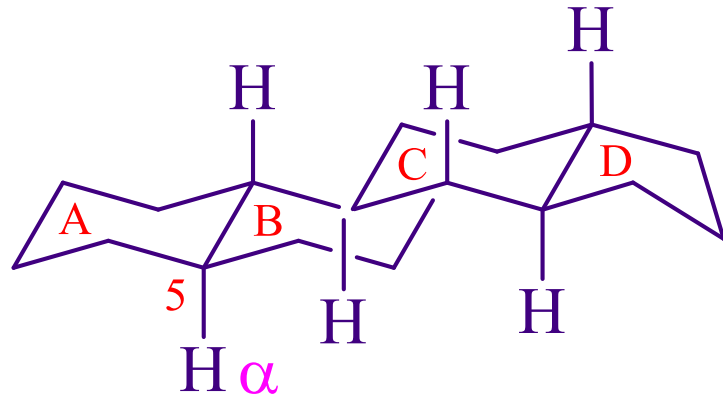
Структура опсина - <https://www.rcsb.org/structure/3cap>

Стероиды

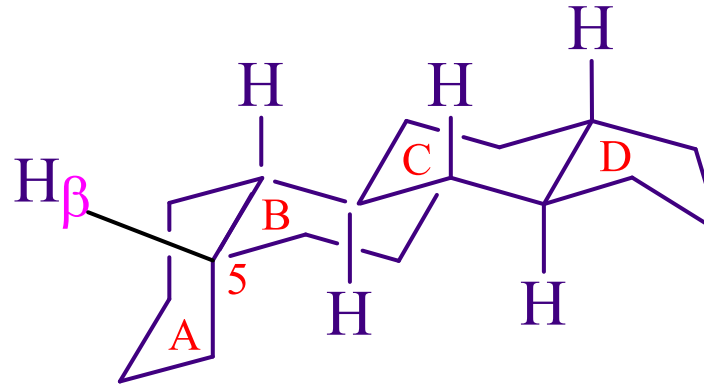
Стероиды (от греч. *stereiz* – твердый, *eidoz* – наружный вид) группа важнейших низкомолекулярных биологически активных веществ растительного и животного происхождения, в основе структуры которых лежит скелет пергидроциклопентанофенантрена (полициклическая система *гонана*).



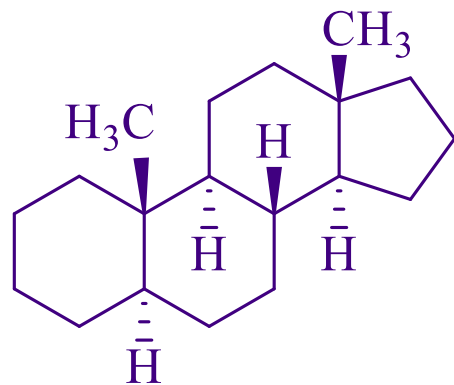
Стереохимия стероидов



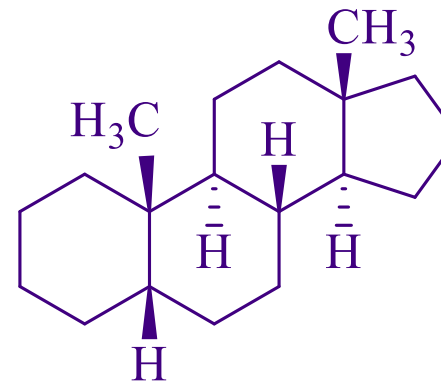
5 α -гонан (*транс* A/B)



5 β -гонан (*цис* A/B)



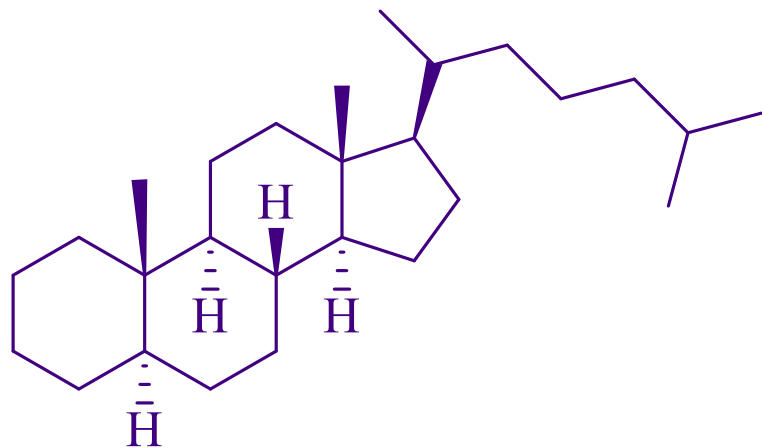
5 α -стероид



5 β -стероид

Стероиды холестанового ряда

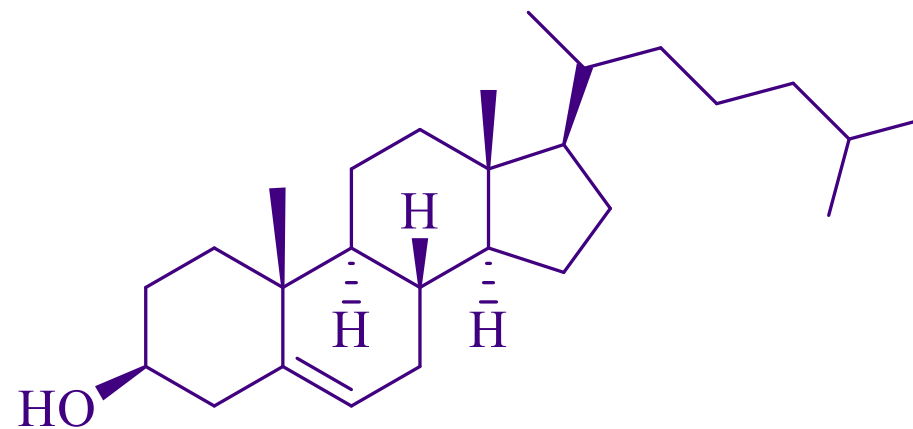
Родоначальный углеводород



Холестан

Биохимические классы углеводов

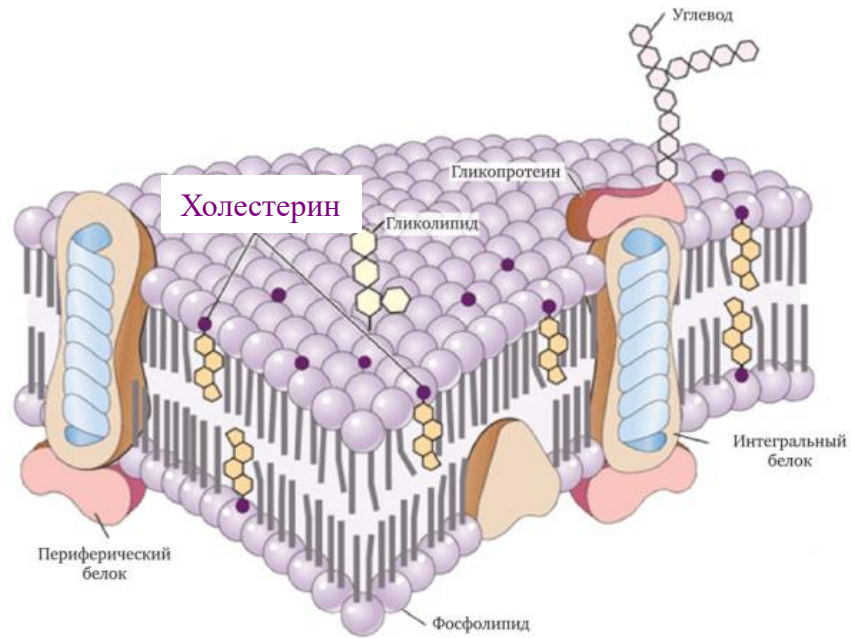
- Холестерин и его производные;
- Холестановые гормоны;
- Экдистероиды



Холестерин

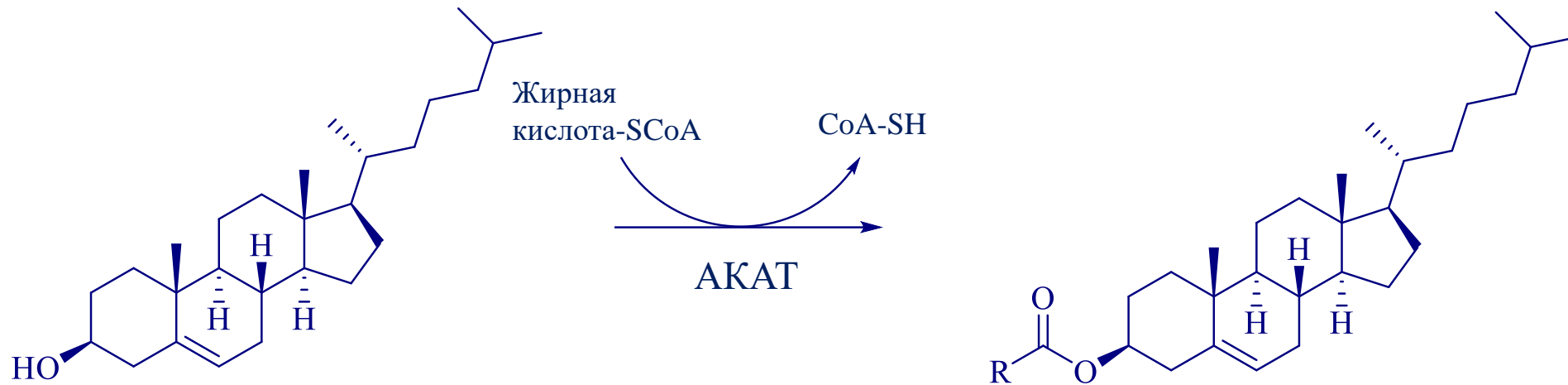
Биологические функции холестерина

- Компонент клеточных мембран



- Предшественник для синтеза желчных кислот, гормонов, витаминов группы D.

Химические свойства холестерина



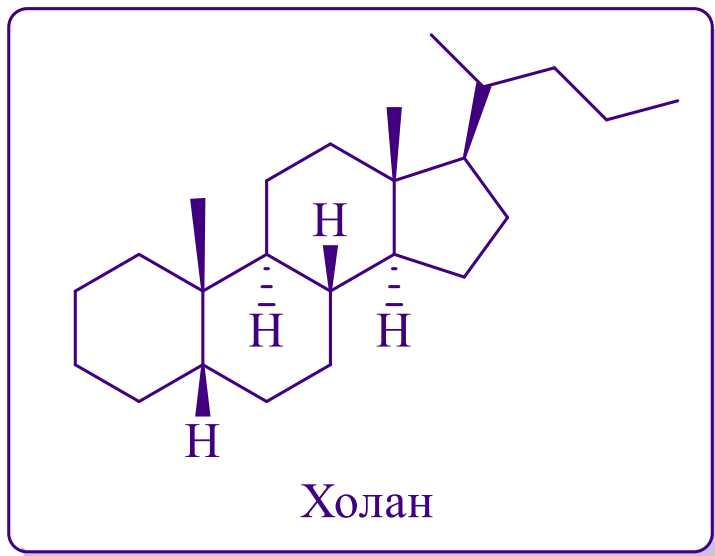
R – часто радикалы
пальмитиновой, стеариновой и
олеиновой кислот



Сложные эфиры холестерина с кислотами могут переноситься в составе липопротеиновых частиц к тканям, для которых необходим холестерин, или для его депонирования в печени.

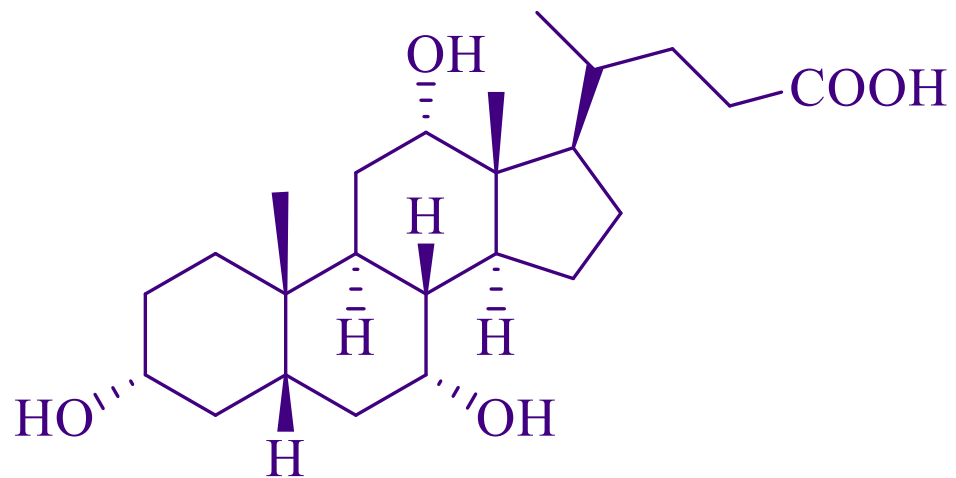
Стероиды холанового ряда

Родоначальный углеводород



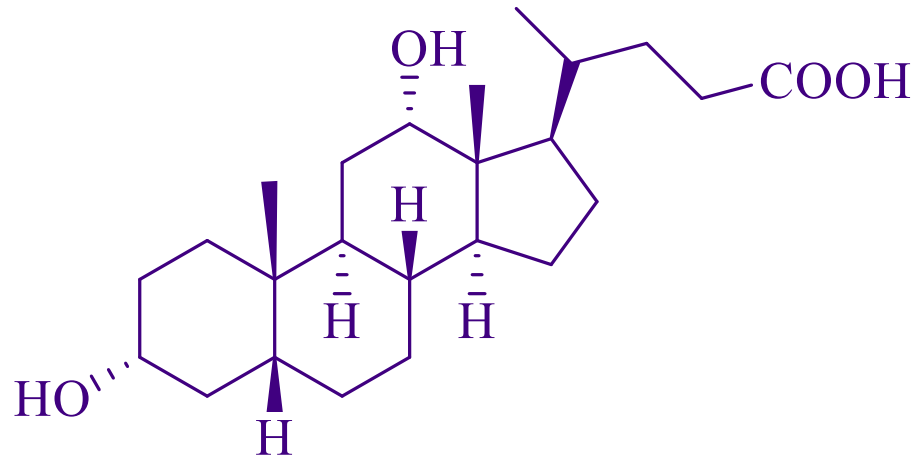
Биохимические классы углеводов

Желчные кислоты

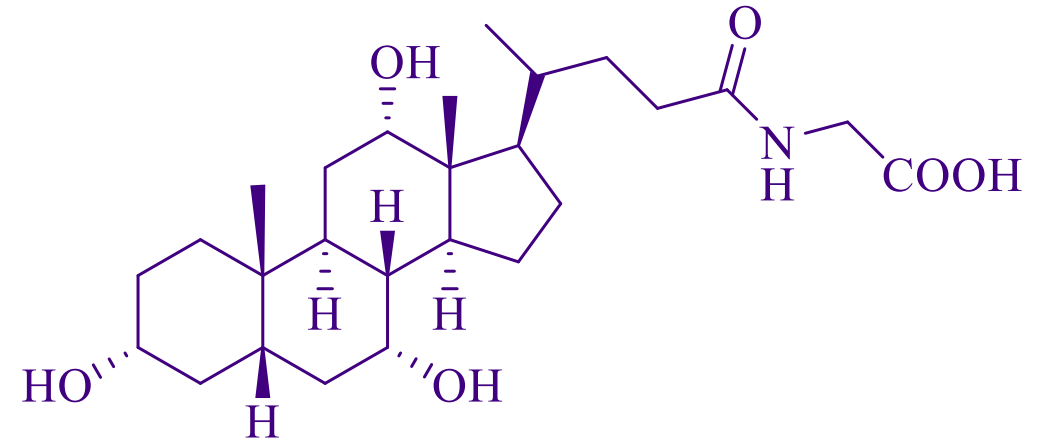


Холевая кислота

Желчные кислоты



Дезоксихолевая кислота

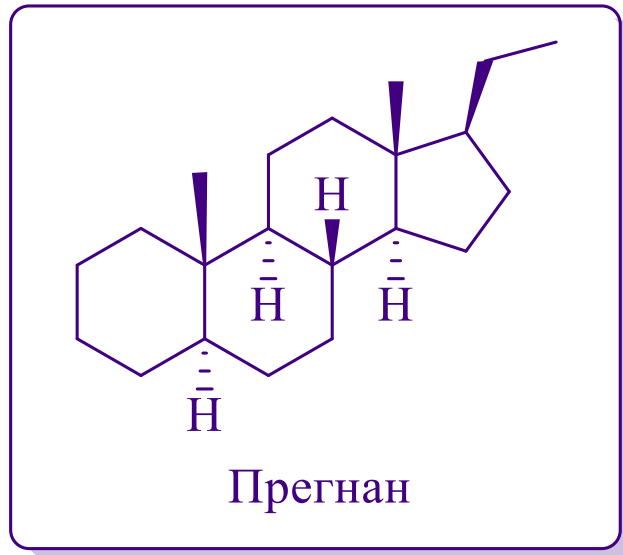


Гликохолевая кислота

- Образуются в печени позвоночных из холестерина и содержатся в желчи животных.
- Обладают свойствами природных детергентов и могут переводить нерастворимые в воде вещества в растворимое или мелкодисперсное состояние, что способствует ускорению ресорбции жиров в кишечном тракте.

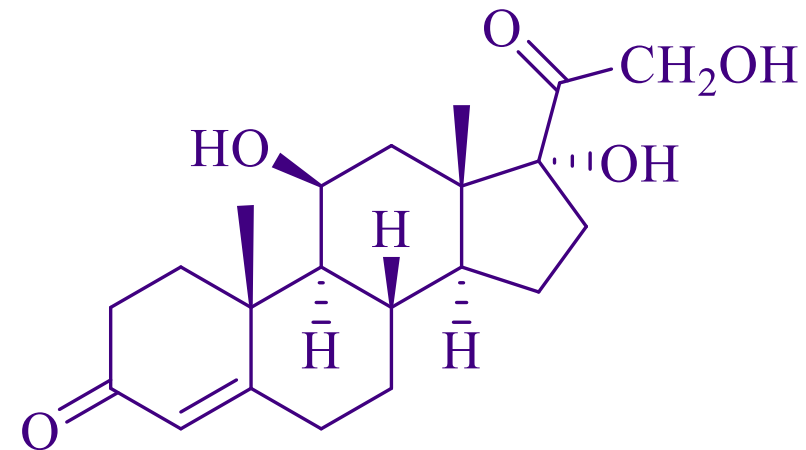
Стероиды прегнанового ряда. Кортикоиды

Родоначальный углеводород



Биохимические классы углеводов

Глюкокортикоиды

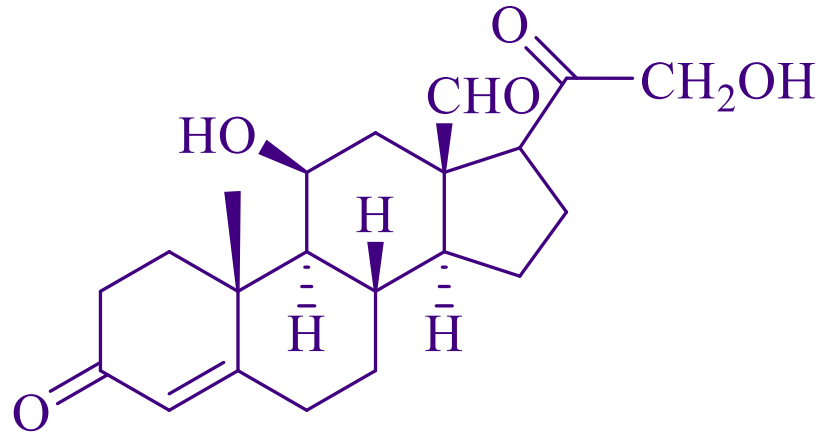


Кортизол

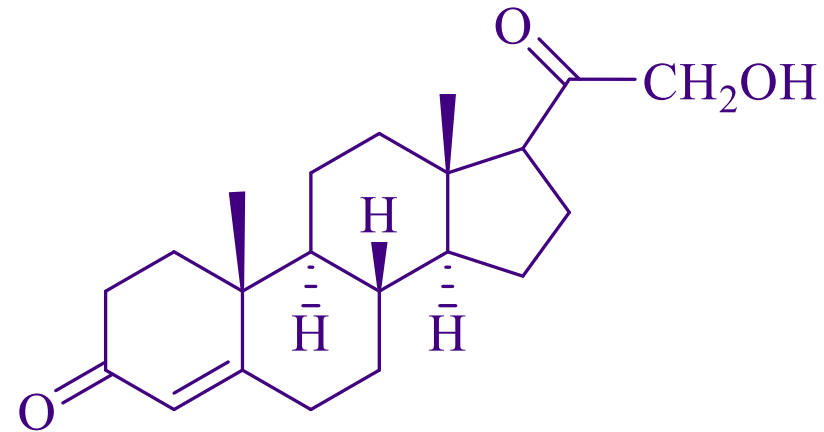
Участвуют в регуляции углеводного обмена. Важнейшая функция – стимуляция глюконеогенеза.

Стероиды прегнанового ряда. Кортикоиды

Минералокортикоиды



Альдостерон

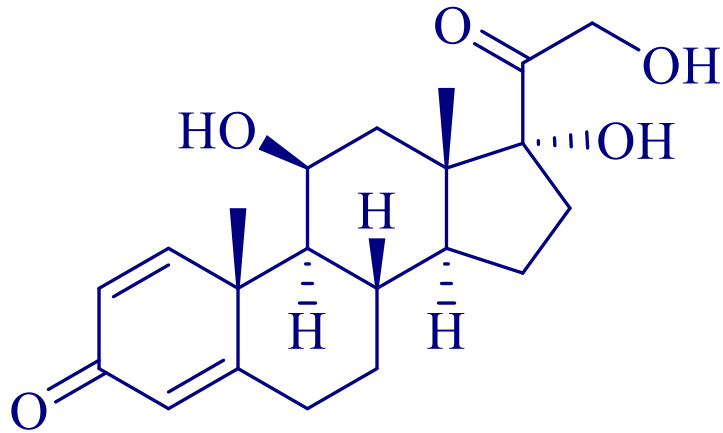


Дезоксикортон

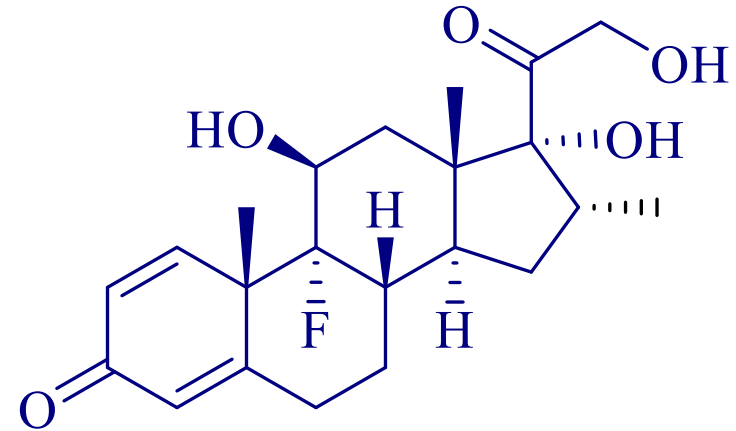
Оказывают существенное влияние на водно-солевой обмен.

Первичное действие этих гормонов состоит в том, что они способствуют задержке Na^+ и выделению K^+ и H^+ , главным образом через почки.

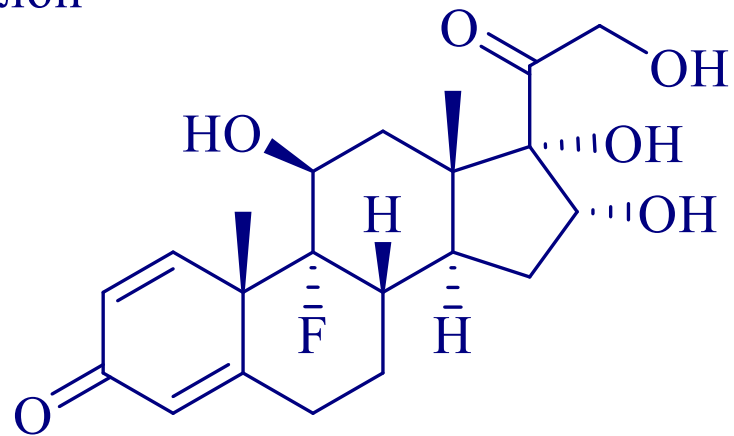
Кортикоиды в медицине



Преднизолон

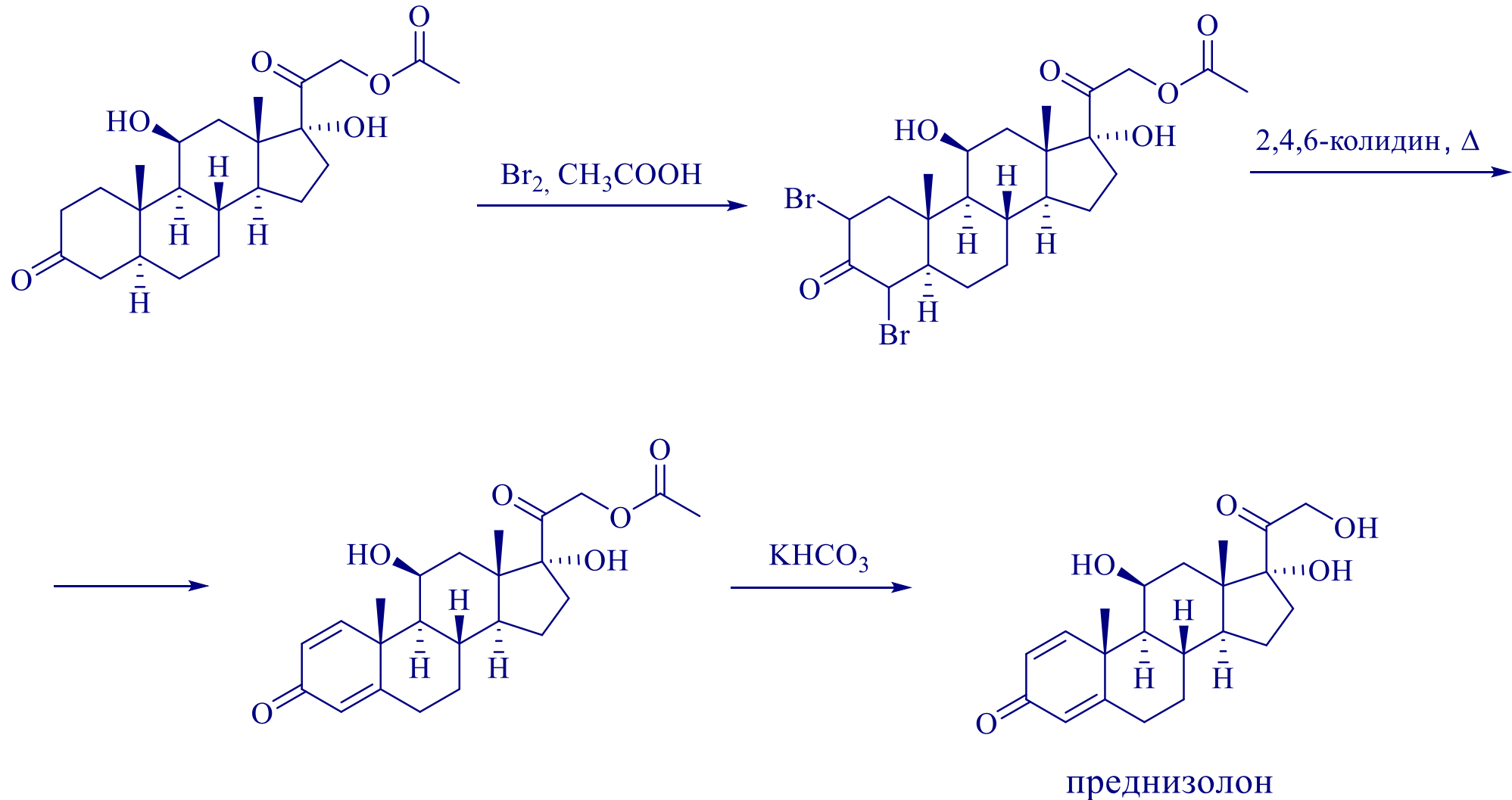


Дексаметазон



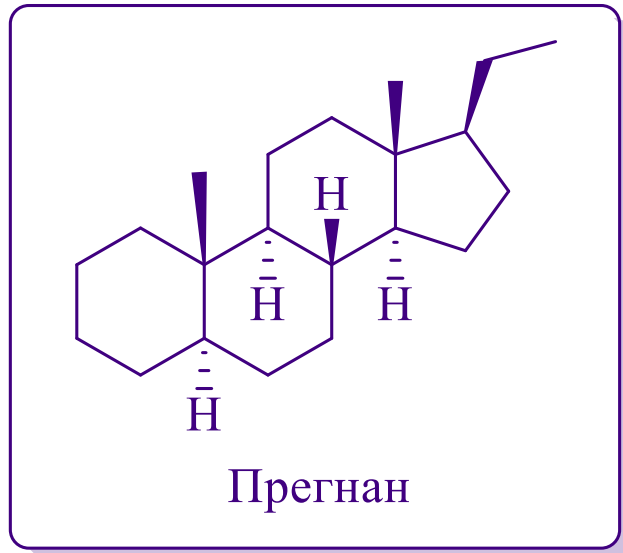
Триамцинолон

Получение преднизолона



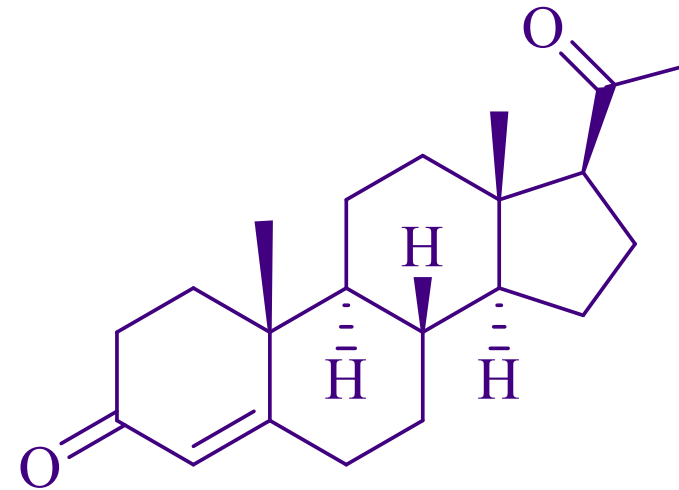
Стероиды прегнанового ряда. Гестагены

Родоначальный углеводород



Биохимические классы углеводов

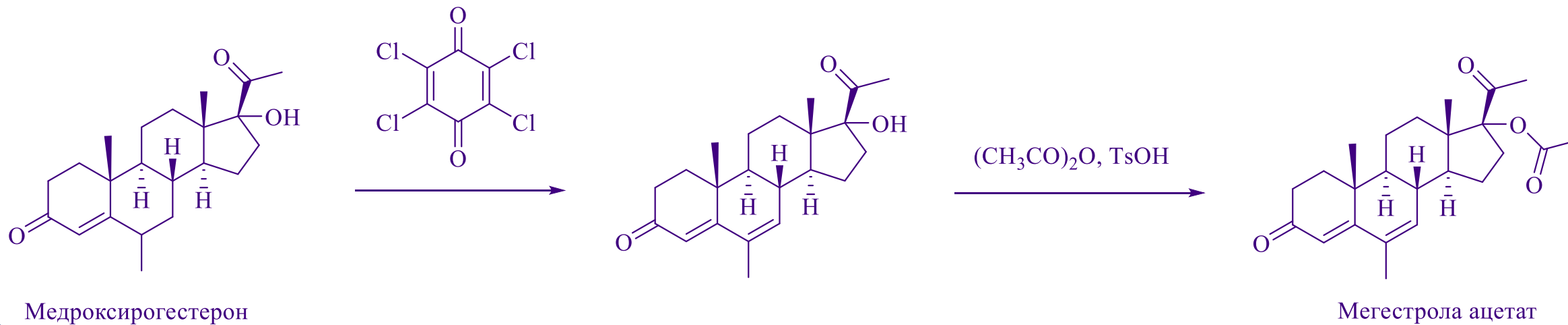
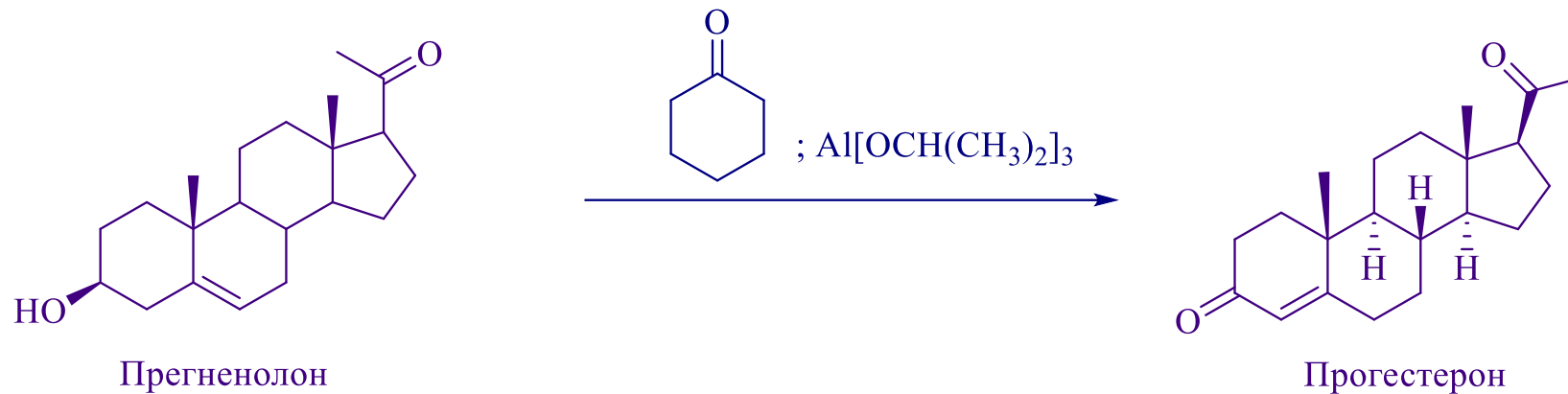
Гестагены (прогестины)



Прогестерон

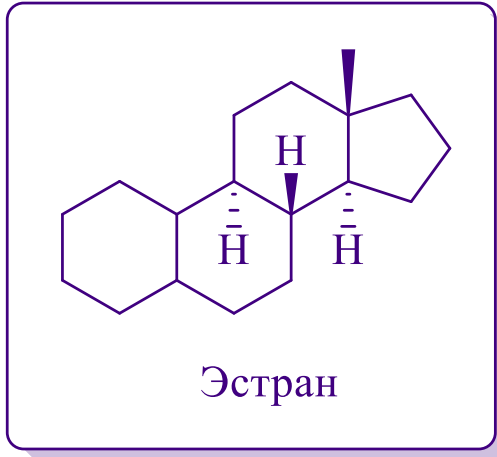
Прогестерон вырабатывается желтым телом яичников и плацентой.

Синтез прогестерона и мегестрола ацетата



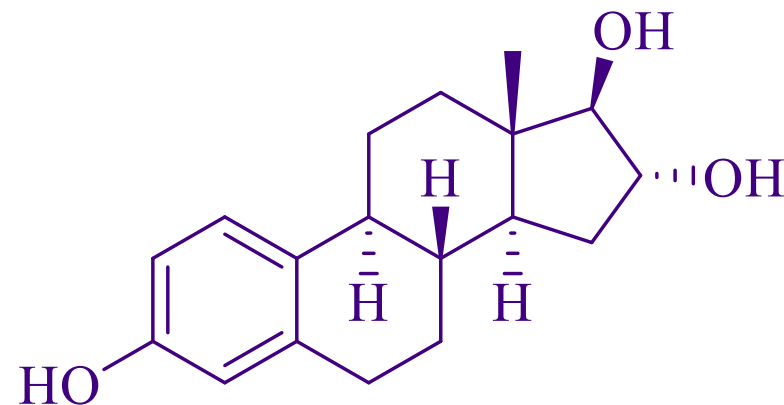
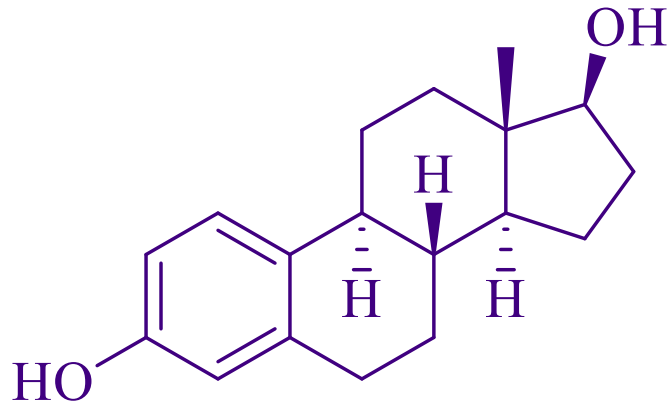
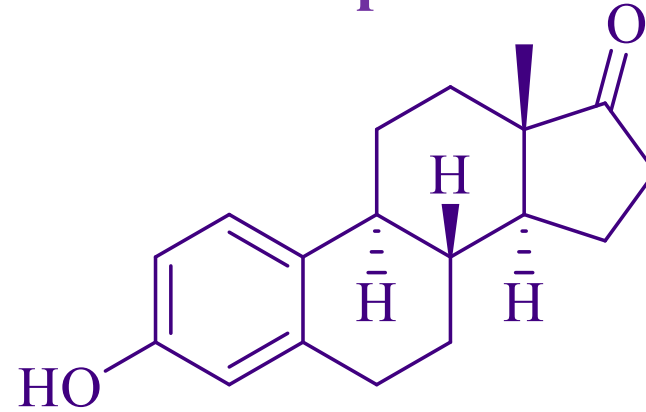
Стероиды эстранового ряда. Эстрогены

Родоначальный углеводород



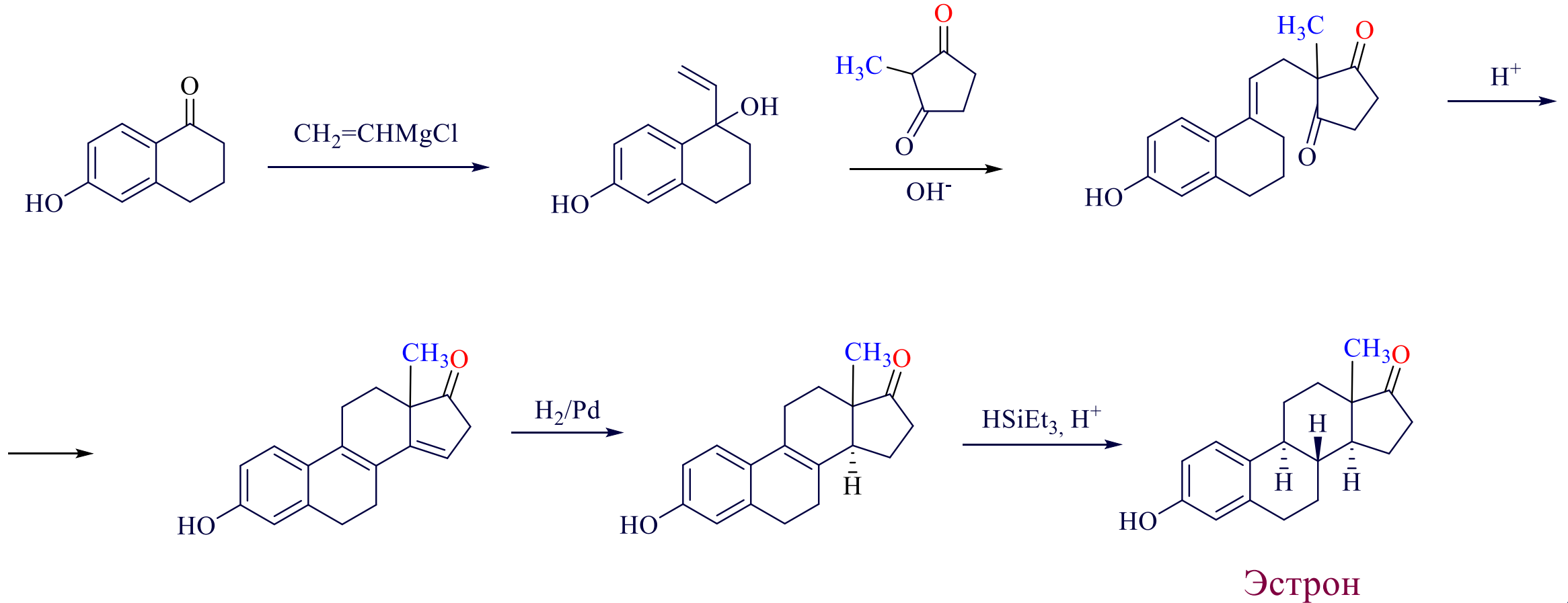
Биохимические классы углеводов

Эстрогены



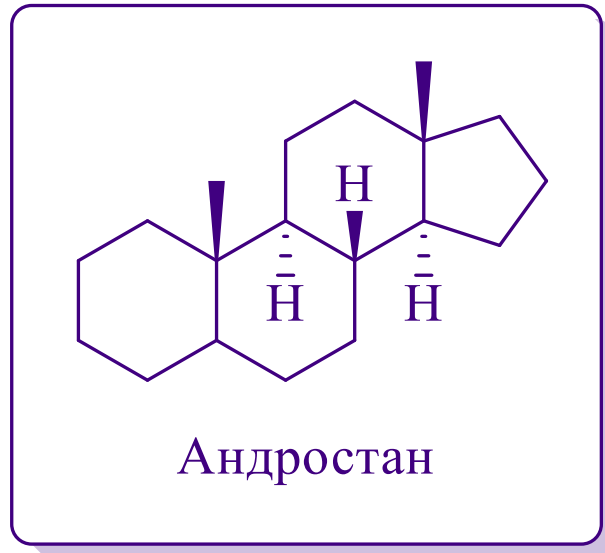
Синтез эстрона

Синтез эстрона по И.В. Торгову и С.Н. Ананченко



Стероиды андростанового ряда. Андрогены

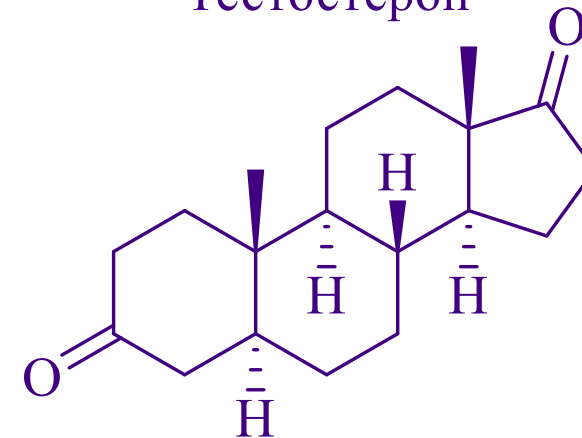
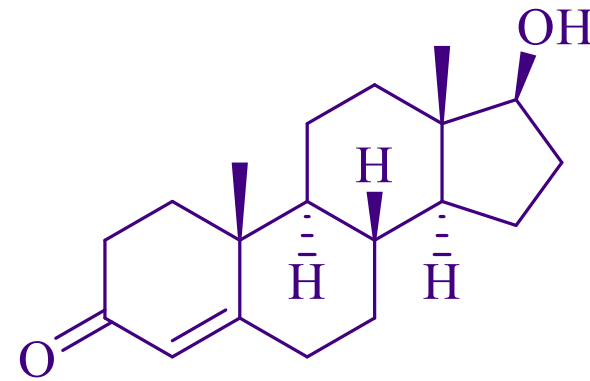
Родоначальный углеводород



Андрогенные гормоны вырабатываются мужскими половыми железами, регулируют развитие и функционирование репродуктивной деятельности.

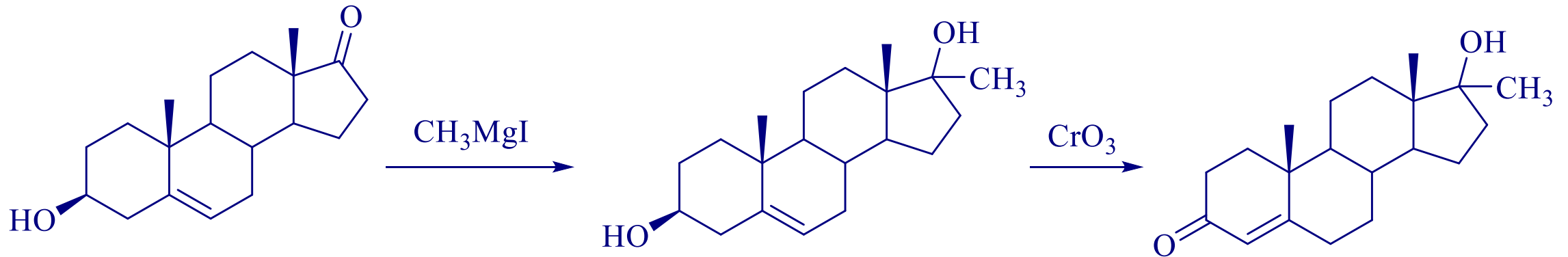
Биохимические классы углеводов

Андрогены



Андрогены в медицине

Синтез метилтестостерона

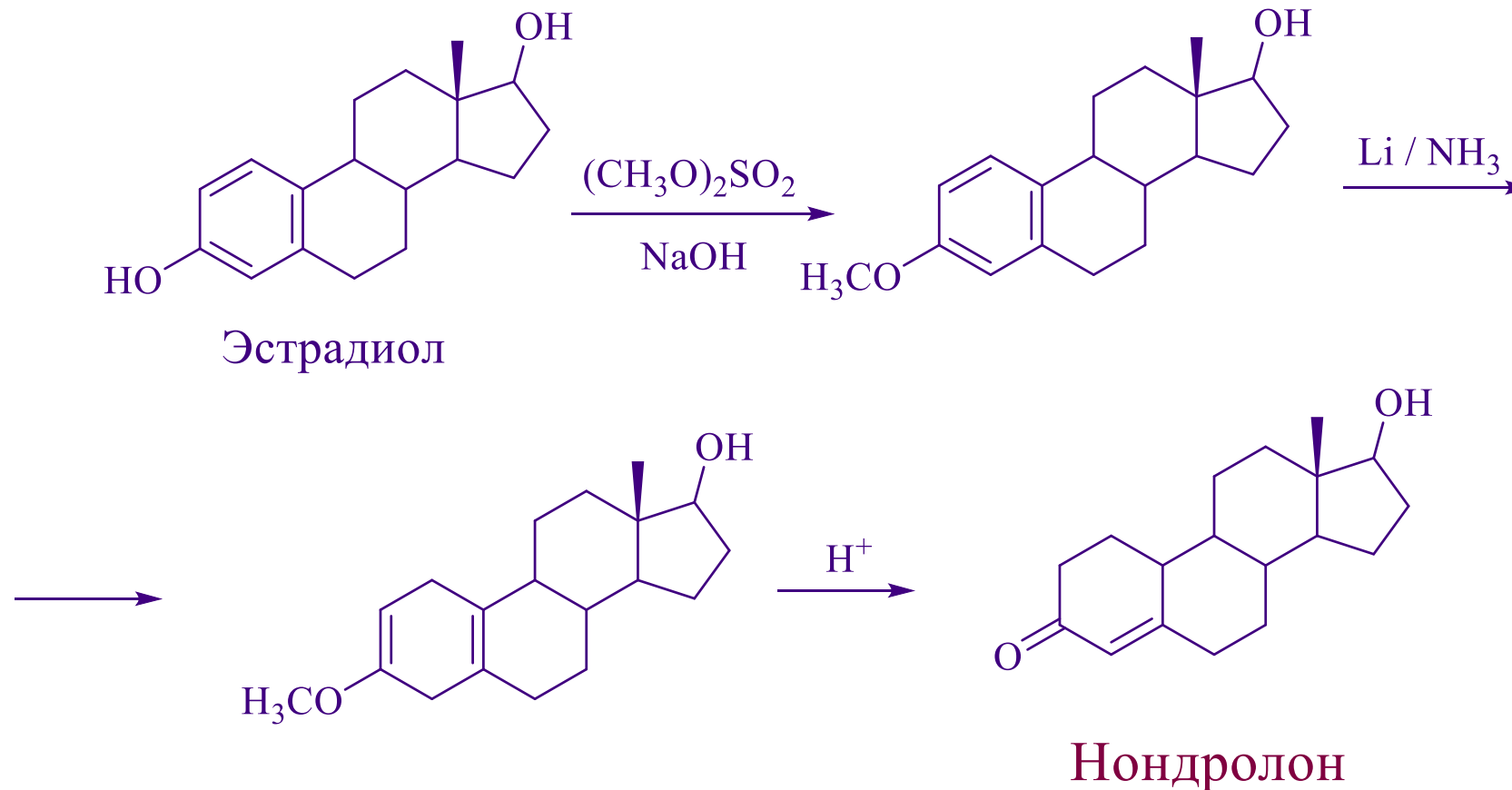


Метилтестостерон

Метилтестостерон, являясь синтетическим аналогом тестостерона, обладает аналогичными биологическими свойствами, однако, не разрушается ферментами желудочно-кишечного тракта и поэтому может применяться перорально.

Анаболические стероиды

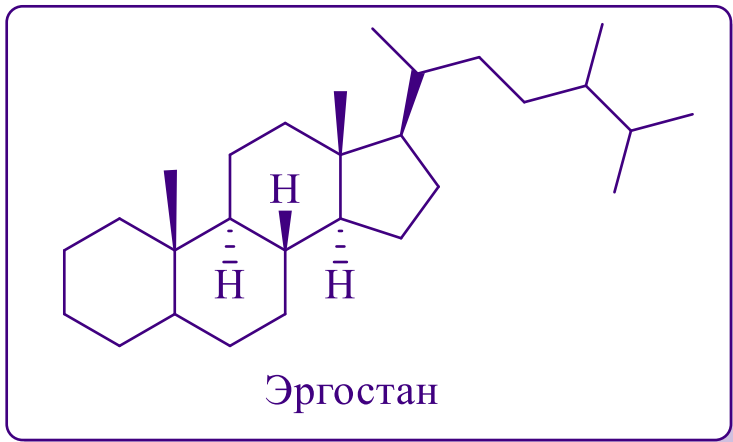
Синтез нондролона



Стимулируют синтез белка в организме, улучшают азотистый обмен, задерживают выделение из организма азота, серы, фосфора, калия и кальция, в результате чего увеличивается масса мышц, развивается костная ткань и улучшается общее состояние организма.

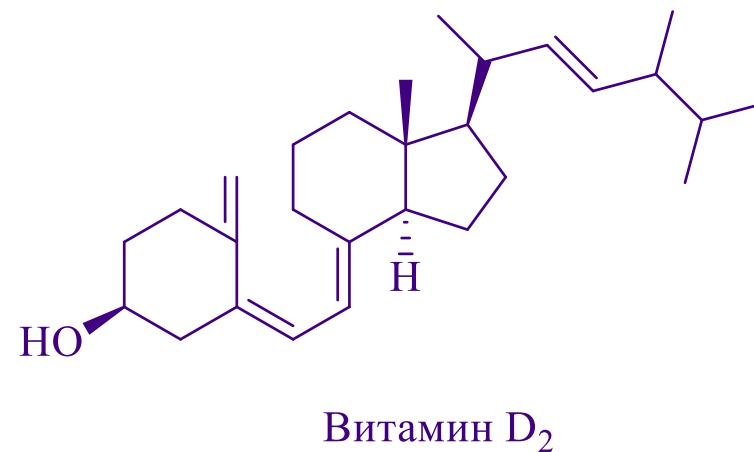
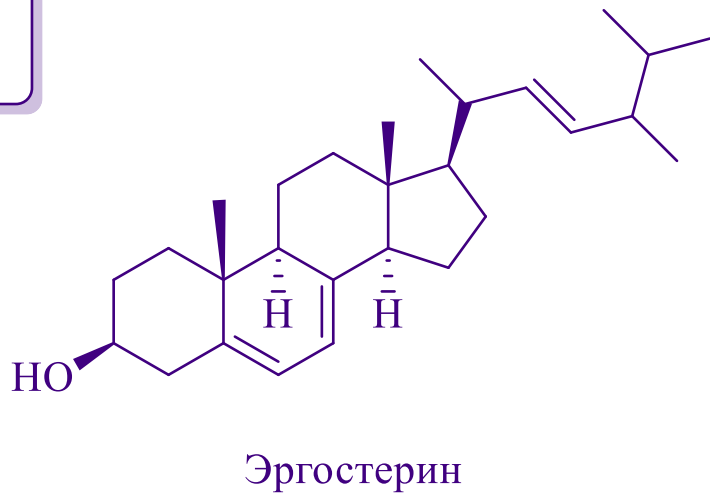
Стероиды эргостанового ряда

Родоначальный углеводород



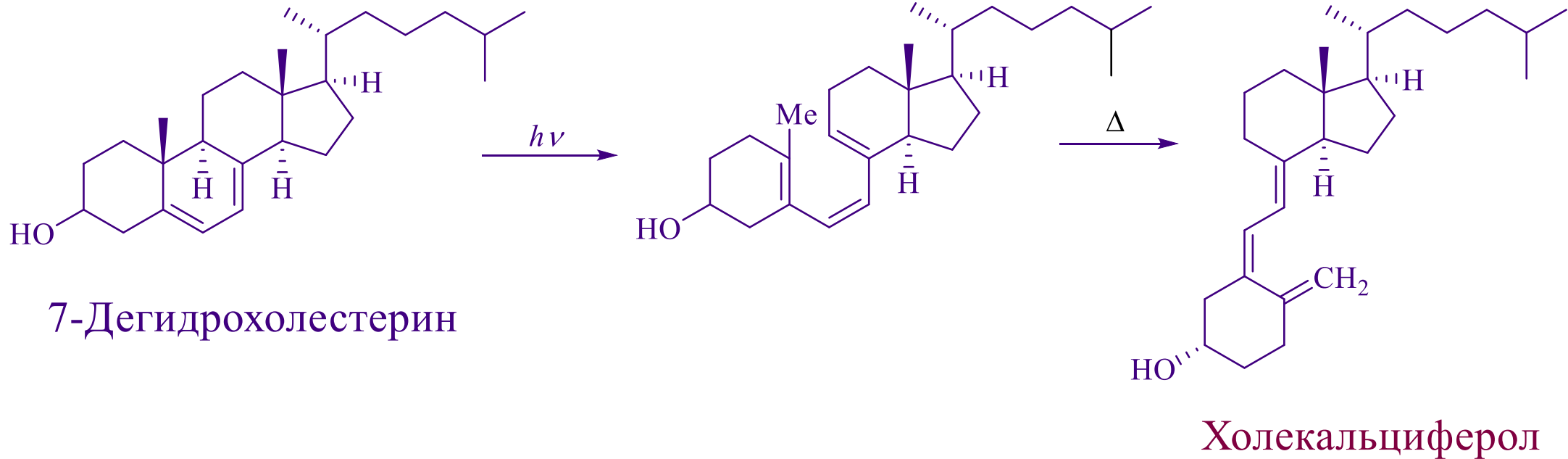
Биохимические классы углеводов

- Эргостерин и его производные;
- Витамины группы D;
- Брассиностероиды



Синтез витамина D₃

Холекальциферол получают путем облучения спиртовых растворов 7-дегидрохолестерина ультрафиолетом (фотореакция).



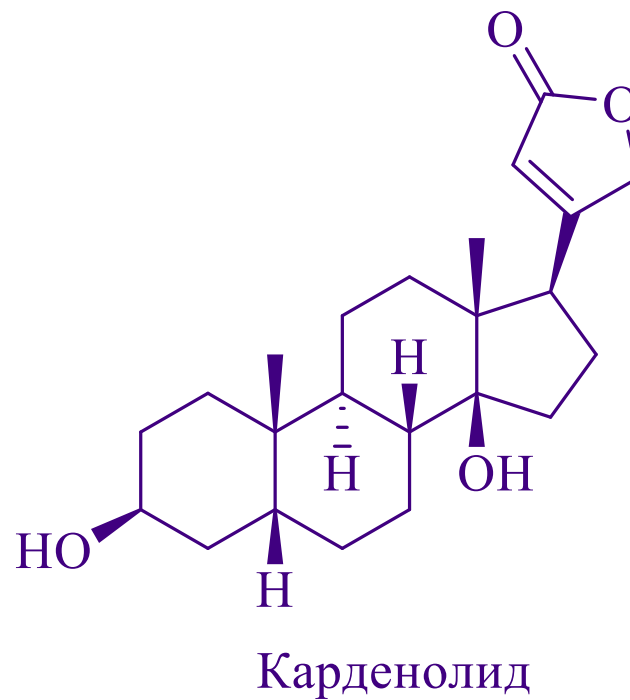
Стероиды 5 β -андростанового ряда

Родоначальный углеводород

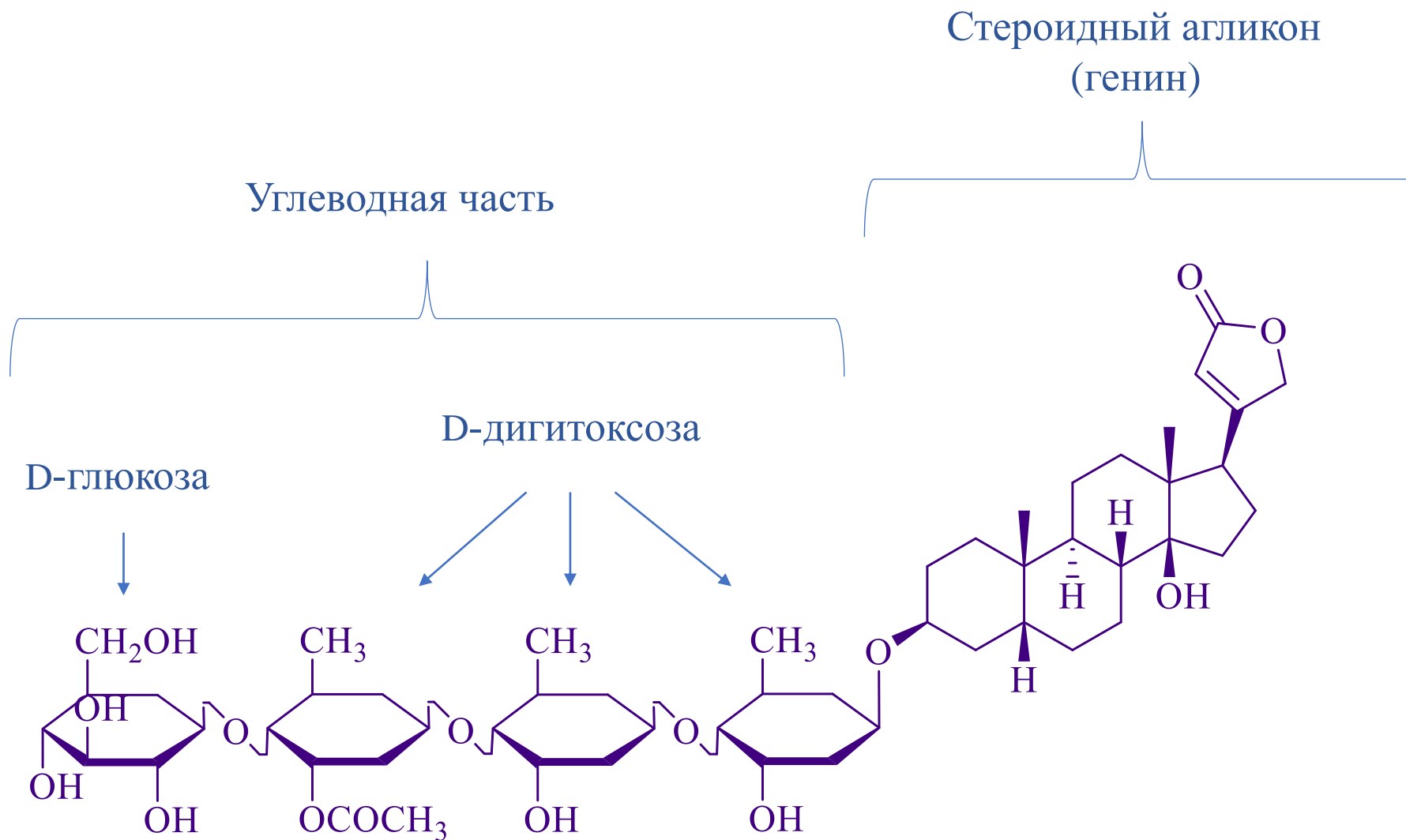


Биохимические классы углеводов

Агликоны сердечных гликозидов



Сердечные гликозиды



Наперстянка
шерстистая

**Спасибо за
внимание!**

