

НЕОМЫЛЯЕМЫЕ

ЛИПИДЫ

ТЕРПЕНЫ

ТЕРПЕНОИДЫ

Классификация ЛИПИДОВ

ОМЫЛЯЕМЫЕ

НЕОМЫЛЯЕМЫЕ

:

(не подвергаются
гидролизу)

терпены

терпеноиды

стероиды

Неомыляемые липиды

- низкомолекулярные регуляторы (тромбоксаны, простагландины, простаглицлин)
- витамины (все жирорастворимые витамины А, D, E, F, К)
- гормоны (стероидные половые гормоны, глюкокортикоиды и минералокортикоиды)
- растительные гормоны (этилен)
- пигменты (каротин, ликопин)
- пахнущие вещества (гераниол, гераниаль, ментол, мирцен)
- феромонами (цитраль, грандизол)

Терпены и терпеноиды -

биологически активные

органические соединения

растительного или животного

происхождения (масла растений,

смолы хвойных деревьев и

каучуконосов, растительные

пигменты, жирорастворимые

витамины).

По количеству индивидуальных соединений **терпеноиды** - большая группа природных растительных соединений, являются важнейшими промежуточными продуктами биосинтеза.

Процесс фотосинтеза зависит от присутствия некоторых производных **терпеноидов** (витамины группы К, хлорофиллы). Многие растительные гормоны также относятся к терпеноидам.

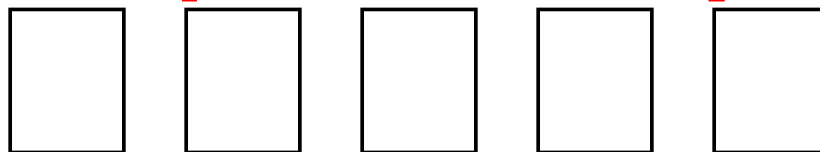
Терпеноиды входят в состав многих лекарственных растений и сырья, которые содержат эфирные масла, смолы и бальзамы, сердечные гликозиды, стероидные сапонины, тритерпеновые сапонины, горькие гликозиды, каротиноиды, каучук.

Терпены - класс природных соединений с общей формулой $(C_5H_8)_n$, где $n \geq 2$

При образовании большинства терпенов изопреновые фрагменты соединяются друг с другом по принципу **«голова к хвосту»** —

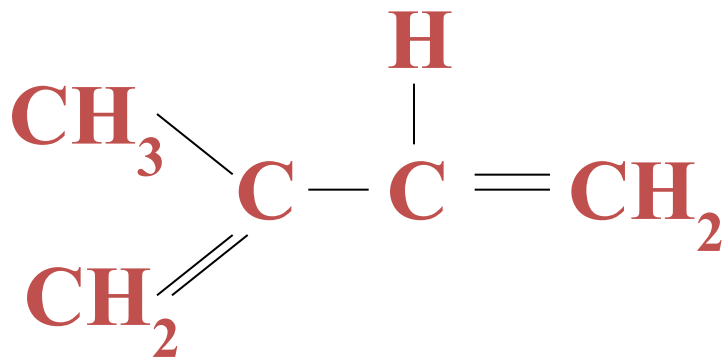
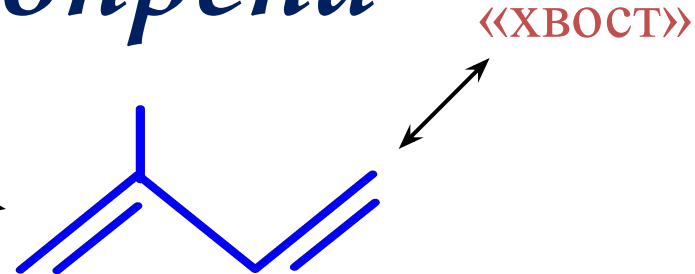
изопреновое правило Ружички

(1953г)



Структура изопрена

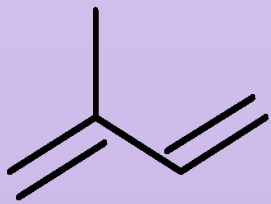
«ГОЛОВА»



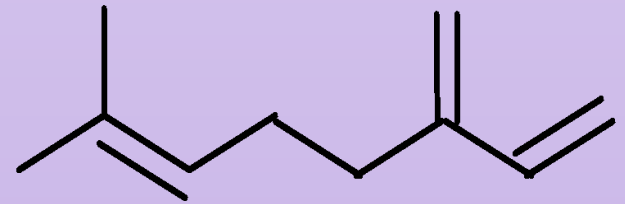
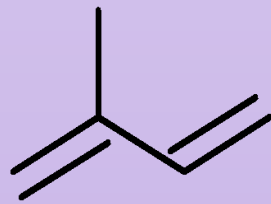
Разветвленный конец
изопреновой единицы –
голова

неразветвленный конец
изопреновой единицы –
хвост

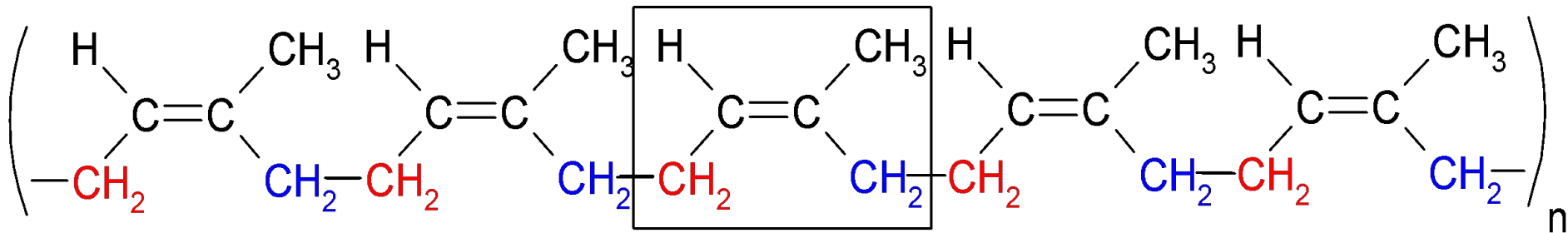
Изопреновое правило Ружички (основное)

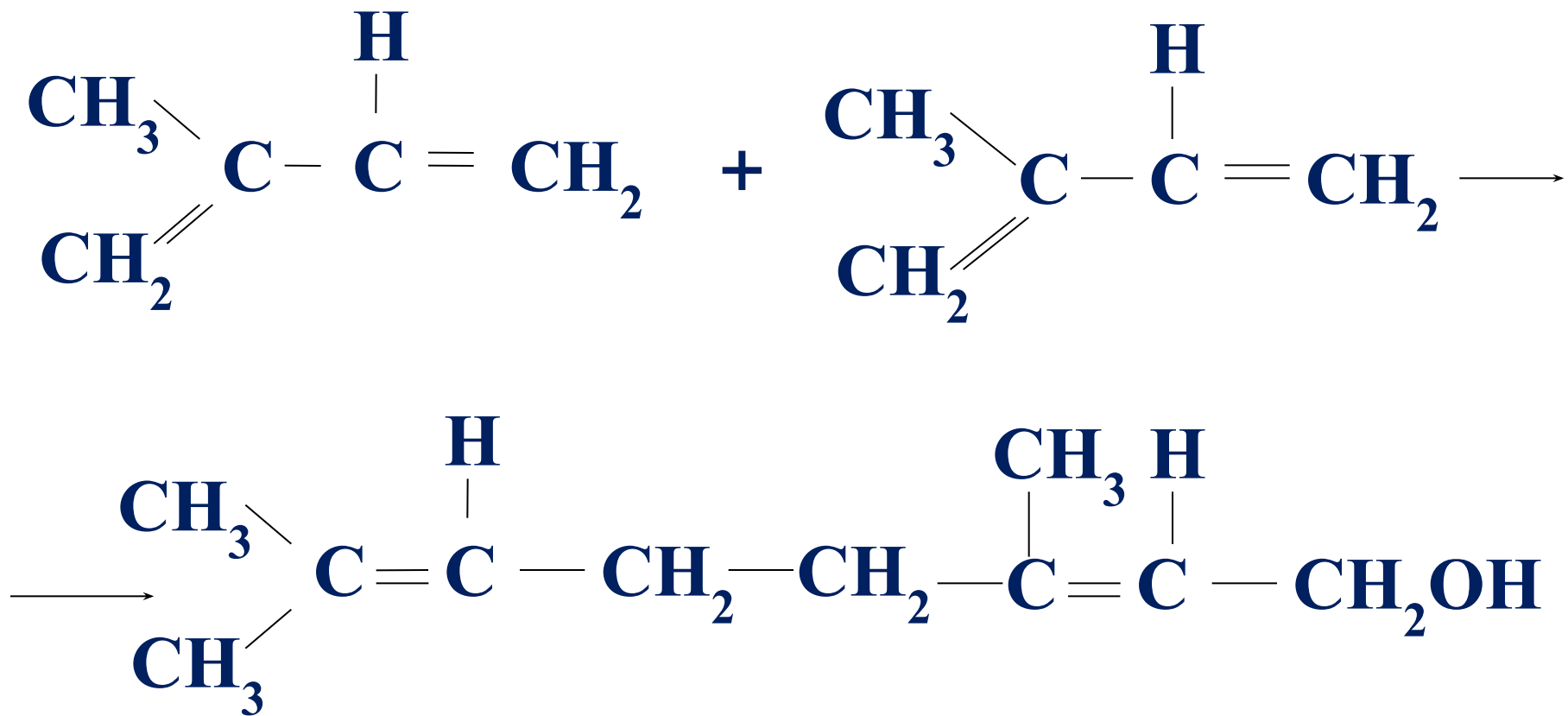


изопрен C_5H_8



мирцен $C_{10}H_{16}$





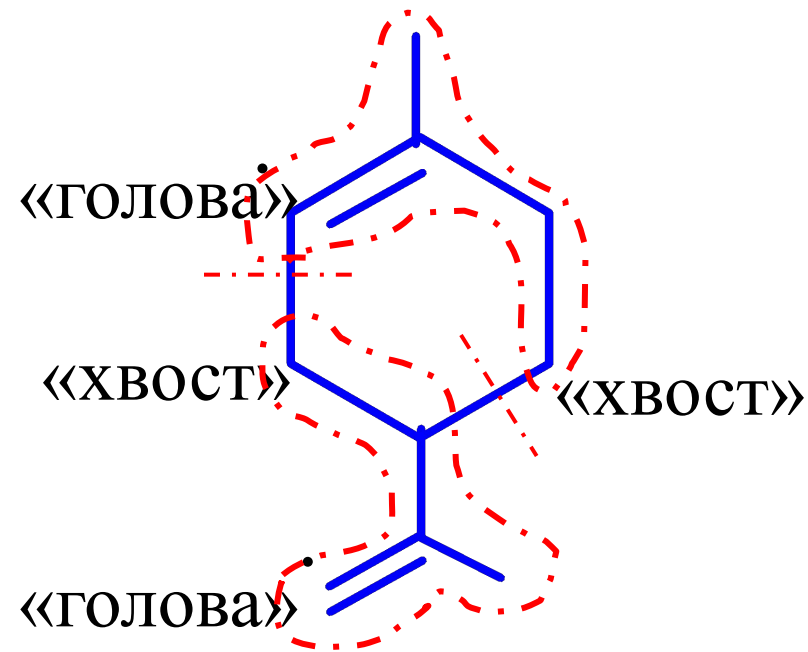
гераниол



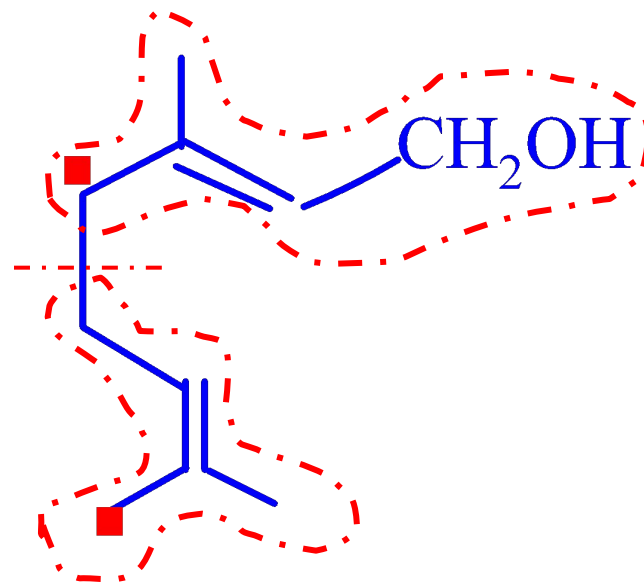
Терпеноиды - кислородсодержащие производные терпена (спирты, альдегиды и кетоны), углеродный скелет которых построен из двух, трех или более звеньев изопрена

Изопреновое правило

Ружички



ЛИМОНЕН



гераниол

Классификация терпенов



Терпены

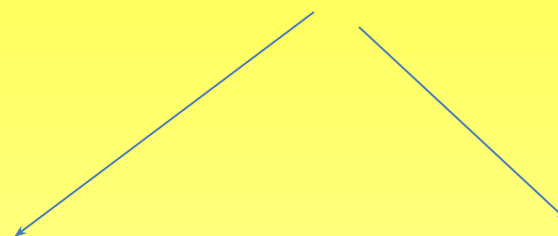
-
- монотерпены (n=2)
 - сесквитерпены (n=3)
 - дитерпены (n=4)
 - тритерпены (n=6)
 - тетратерпены (n=8)
 - политерпены (n>8)
- ациклические
 - моноциклические
 - бициклические
 - полициклические

Монотерпены – C₁₀H₁₆



*Алифатические
(ациклические)*

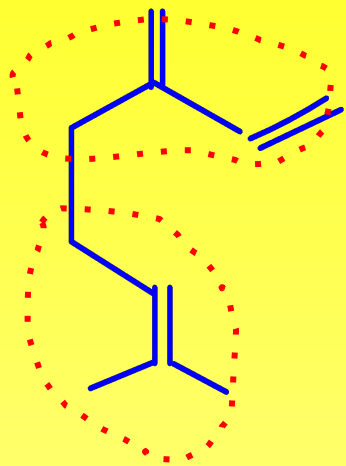
Циклические



МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ

БИЦИКЛИЧЕСКИЕ

Ациклические монотерпены и монотерпеноиды



мирцен



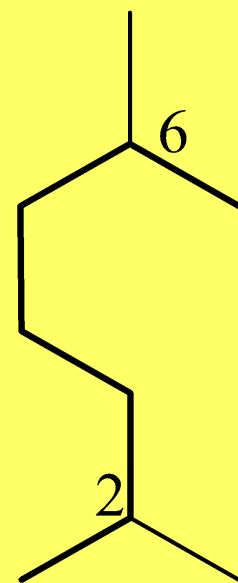
α -гераниол



β -гераниол

Ациклические монотерпены и монотерпеноиды

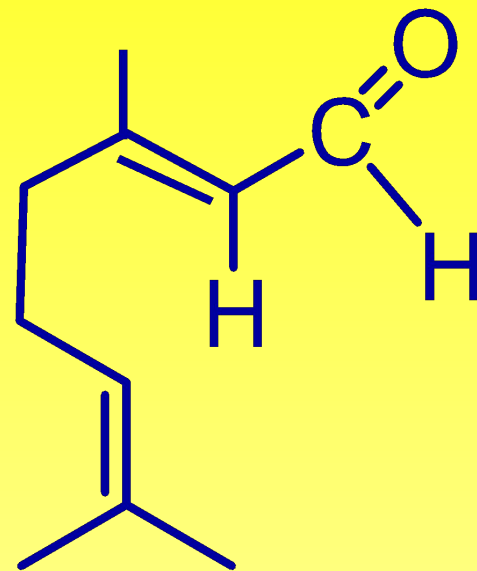
чаще всего содержат углеродный
скелет 2,6-диметилоктана



Ациклические монотерпеноиды



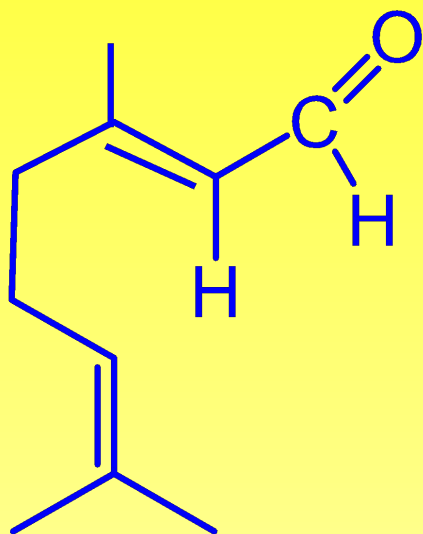
β -гераниол



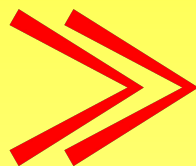
гераниаль

Ациклические монотерпеноиды

Цитраль = E + Z



гераниаль
E-изомер



нераль
Z-изомер



Гераниол – в эфирных маслах герани, розы, эвкалипта

Цитраль - в лимонном, эвкалиптовом маслах

Мирцен – в эфирных маслах хмеля и лавра



Гераниол и цитраль выделяются в небольших количествах рабочими пчелами при поиске пищи и привлекают других пчел. Соединения подобного действия называются феромонами.

Альдегиды обладают седативным действием, а для **цитраля** характерны также антисептические свойства



Основное правило Ружички *«голова-хвост»* справедливо только по отношению к наиболее простым терпеноидам.

В более сложных структурах (каротиноиды, стероиды и тритерпеноиды) звенья изопрена могут соединяться по типу *"хвост к хвосту"*. Характер соединения не всегда четко виден из-за циклизации.

МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕРПЕНЫ

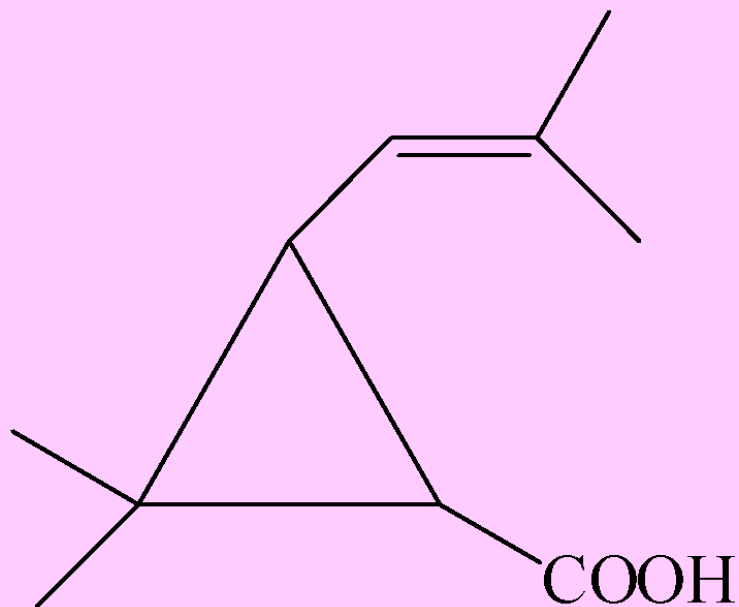
В природных источниках - полный набор структур, «собранных» в зависимости от размера цикла, от трехчленных до семичленных, не найдено только циклооктановых представителей.

Некоторые семейства моноциклических монотерпеноидов представлены очень ограниченным числом соединений, но их яркие свойства различного содержания привлекают к себе внимание.

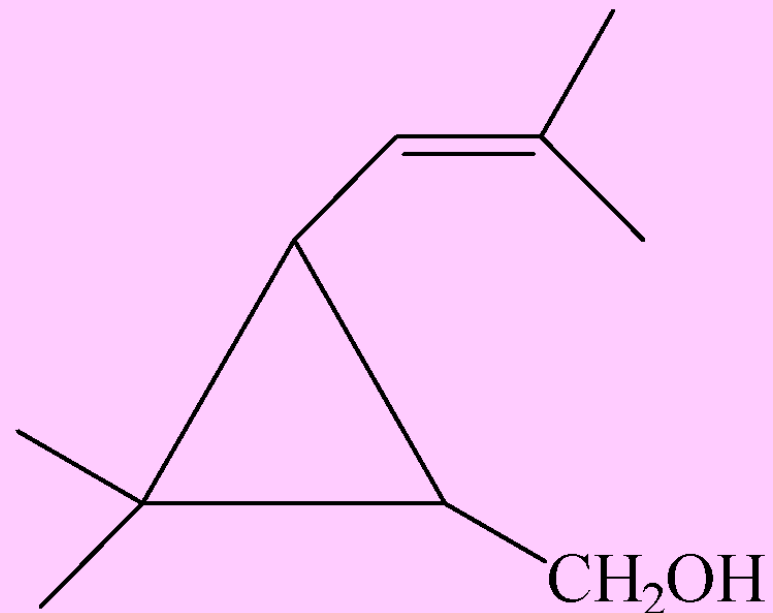
Циклопропановые монотерпеноиды

- *Хризантематы* выделены впервые в значительных количествах из персидской ромашки в виде эфиров (проявляют уникальную инсектицидную активность при отсутствии токсичности к теплокровным, единственный недостаток - плохая фотостабильность, что ограничивает их применение в сельском хозяйстве. Но это было преодолено синтезом соединений подобной структуры с нужным набором полезных свойств, на основе чего в настоящее время развилась целая отрасль пестицидного производства — химия и применение пиретроидов

Циклопропановые монотерпеноиды



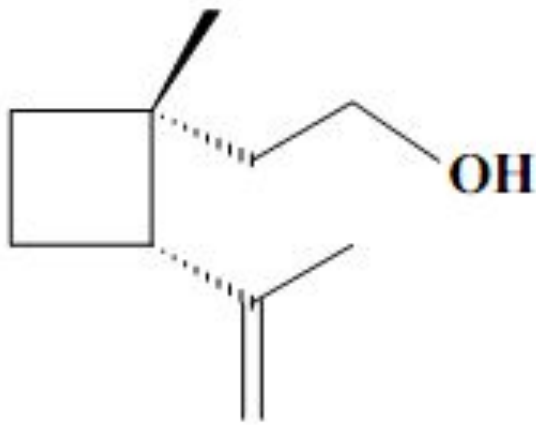
Хризантемовая кислота



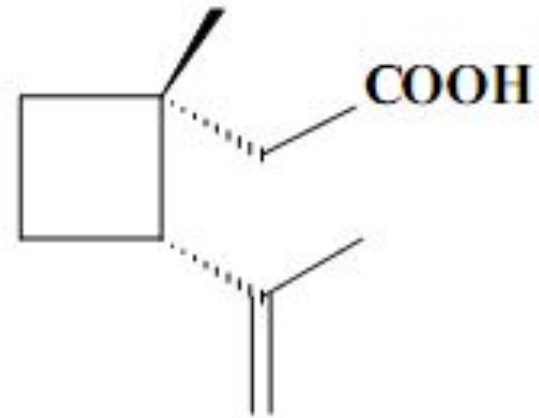
Хризантемиловый спирт

монотерпеноиды

еще более экзотичны в природных источниках,
были найдены в качестве феромонов
некоторых насекомых.



грандизол

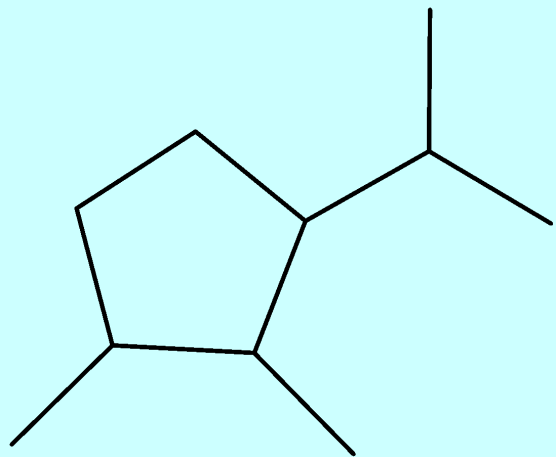


грандизоловая кислота

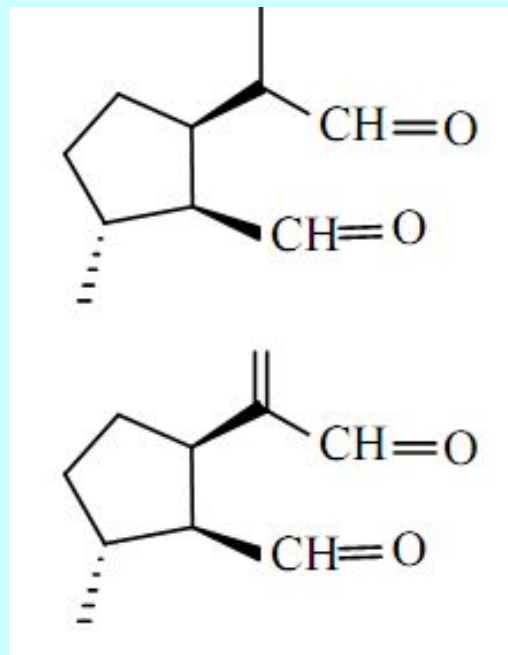
Циклопентановые монотерпеноиды

Первоначально выделены из муравьев.

Растения семейства валериановых, подорожниковых и др., в виде относительно хорошо водорастворимых гликозидов. В свободном виде - во многих муравьях, жуках и личинках как вещества, выполняющие защитные функции; идентифицированы в качестве феромонов тлей.



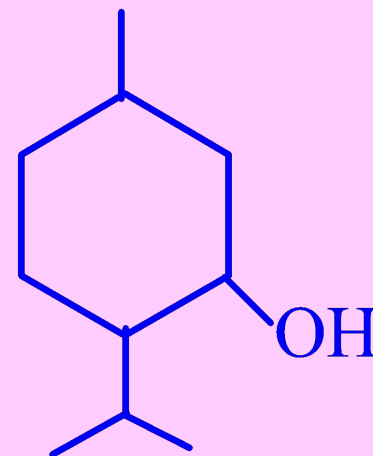
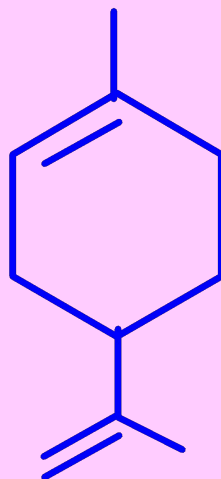
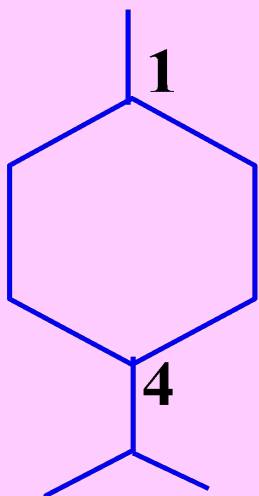
1,2-диметил-
3-изопропилциклопентан
(иридан)



Иридодиал
ь

Долиходиа
ль

Циклогексановые монотерпены



Ментан

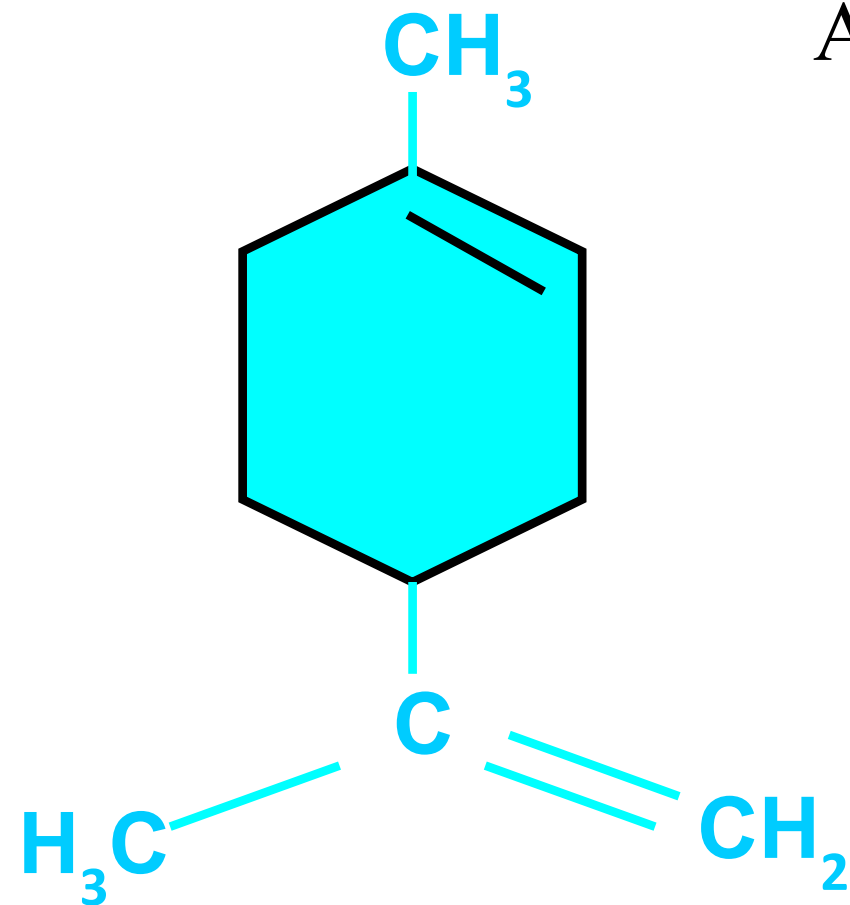
ЛИМОНЕН

МЕНТОЛ

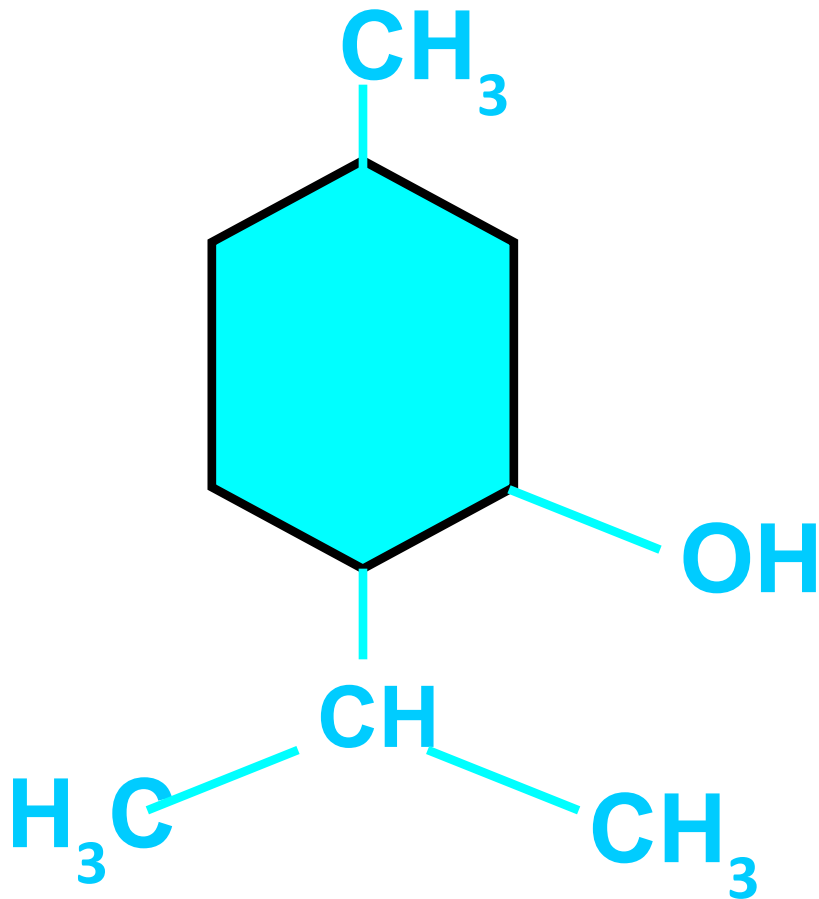
Лимонен

самый распространенный

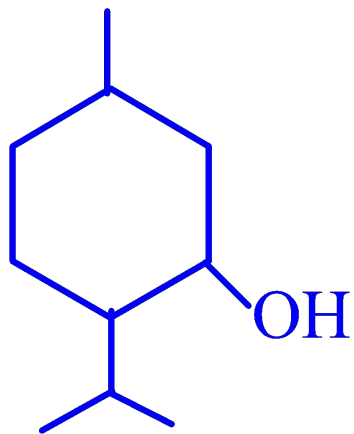
Антивирусное вещество,
содержащееся в 90%
цитрусовых масел (укроп,
тмин, бергамот)



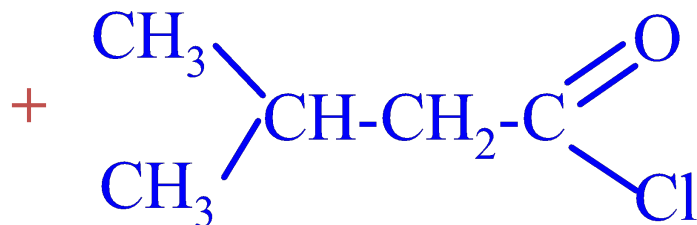
Ментол



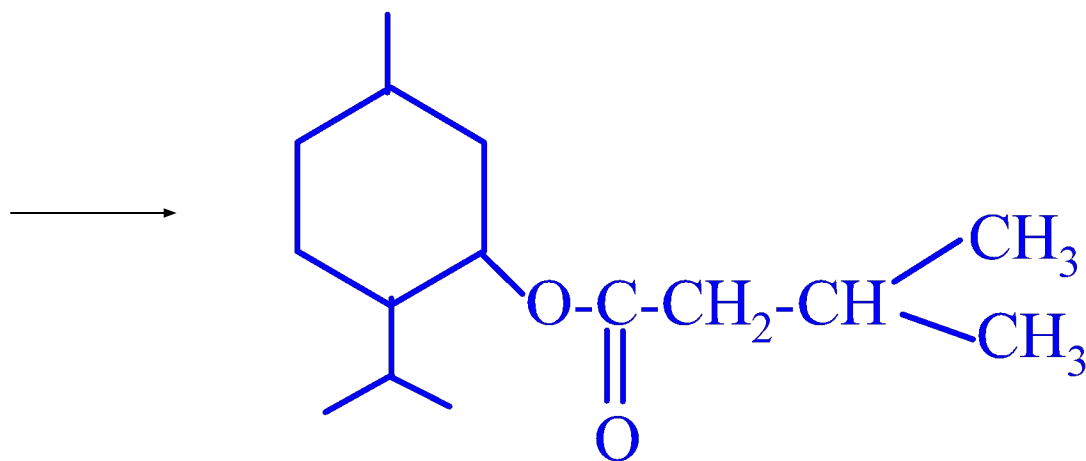
Кристаллическое
вещество с
запахом мяты и
приятным
холодящим
вкусом. Является
основным
компонентом
мятного масла.



МЕНТОЛ

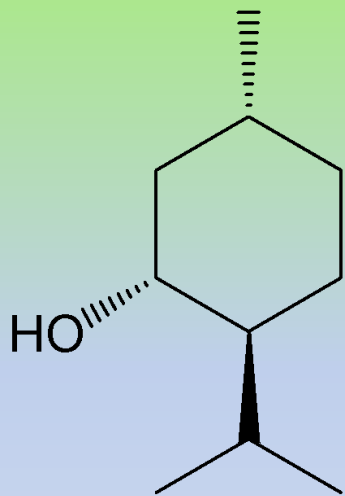


**хлорангидрид
изовалериановой кислоты**

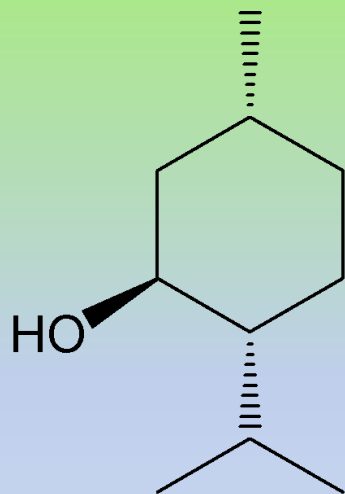


**ментиловый эфир изовалериановой кислоты -
ВАЛИДОЛ**

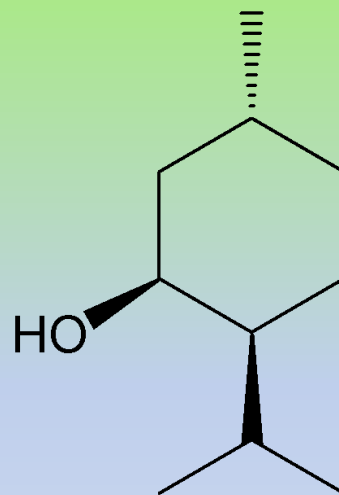
Стереои́зомеры ментола



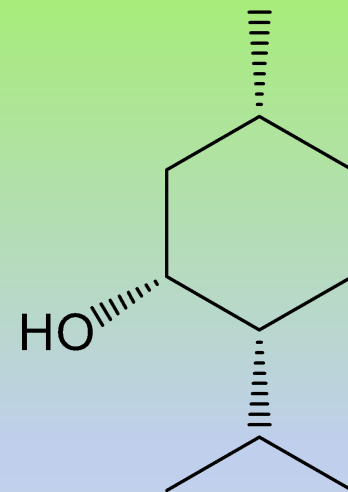
(-)-ментол



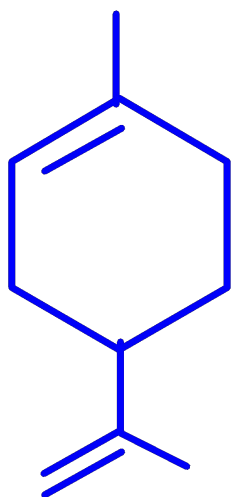
**(+)-
изоментол**



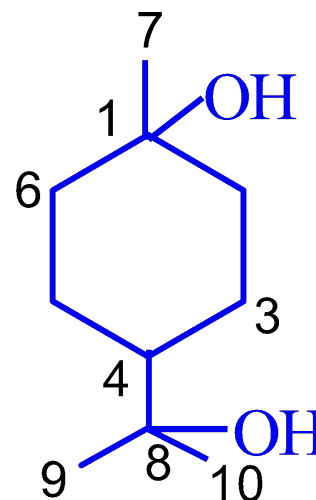
**(+)-
неоментол**



**(+)-
неоизментолментол**



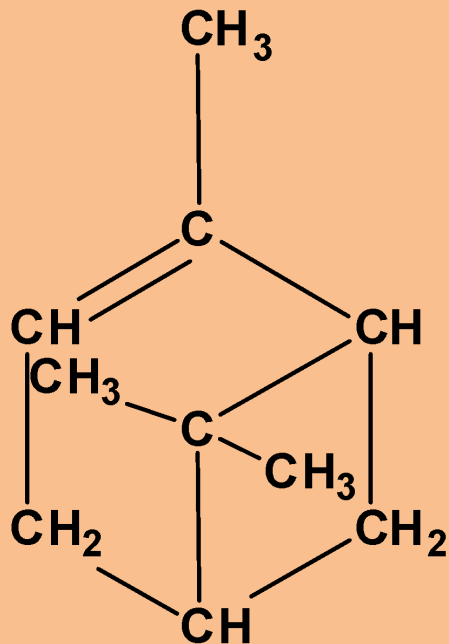
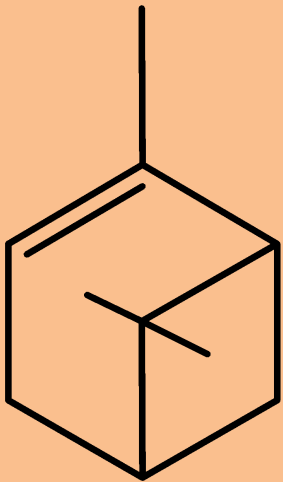
ЛИМОНЕН



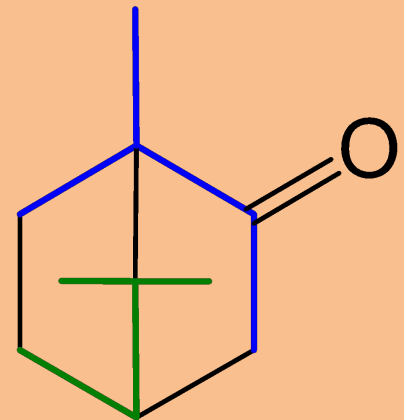
терпин
метандиол -1,8
(отхаркивающее
средство)

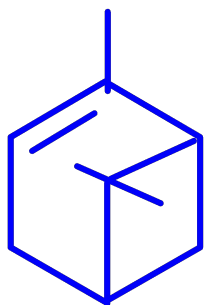
Бициклические монотерпены

α-пинен



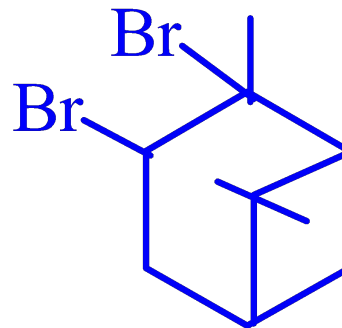
камфора



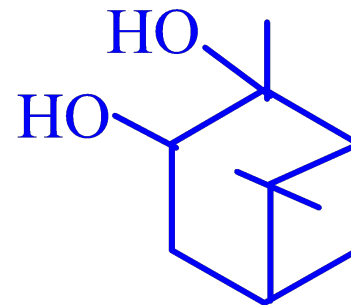


α-пинен

$\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$

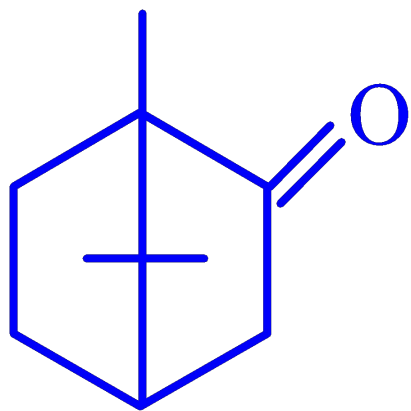


$\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}$

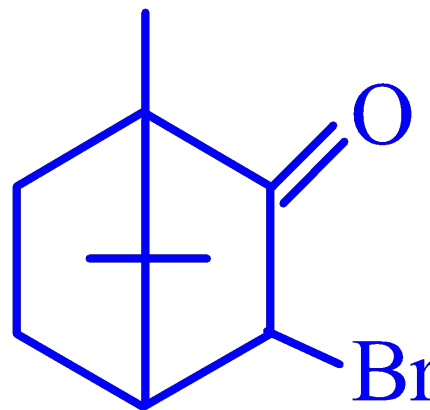


+ MnO_2

+ KOH



камфора



α -бромкамфора

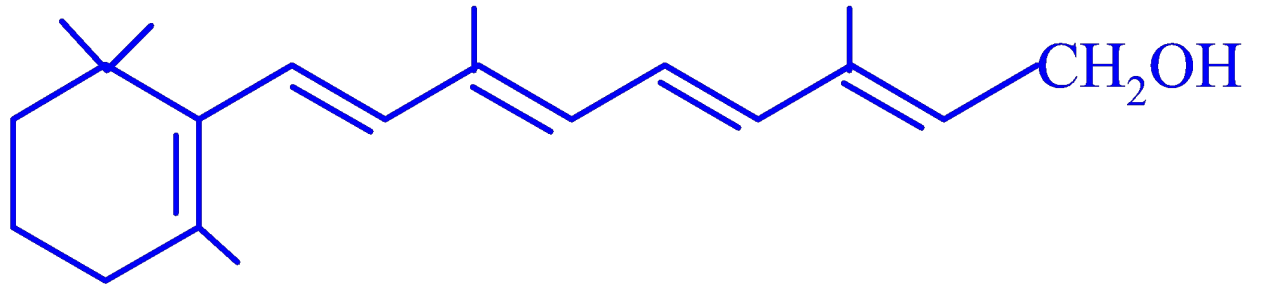
Витамин А



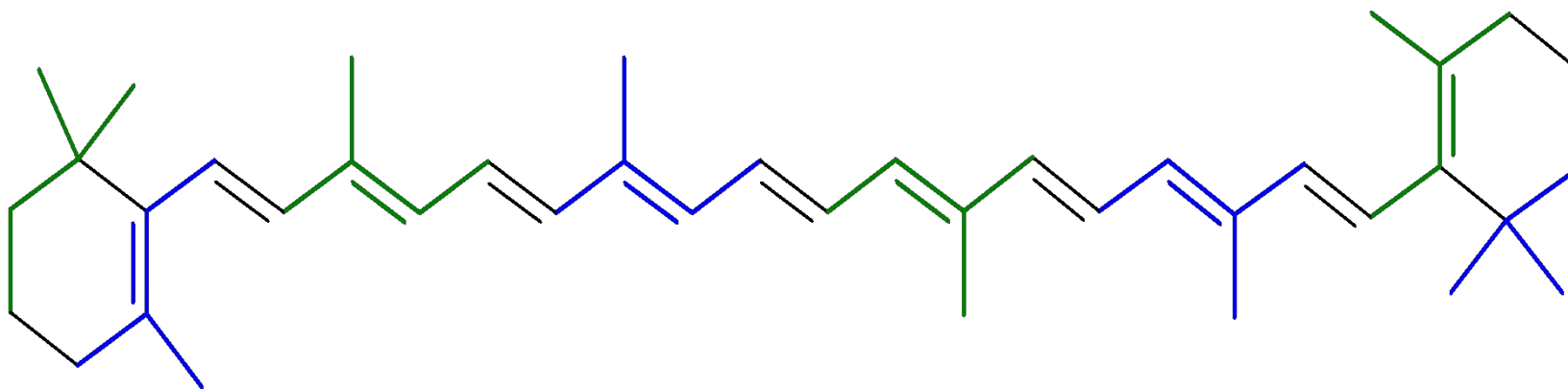
β-каротин



2



Тетратерпены



β -каротин - провитамин А

молекулы содержат значительное число сопряженных связей и поэтому окрашены.