Лекция № 6 Терпены и терпеноиды: их физиологическая роль

План лекции:

1) Терпены и терпеноиды: общее представление

2) Классификация терпенов

3) Физиологическая роль отдельных терпенов

**1) Терпены и терпеноиды: общее представление**

Терпены - углеводороды, молекулы которых построены из изопреновых звеньев C5H8, т. е. имеют состав (C5H8)n, где n = 2, 3, 4, ...; относятся к обширному классу природных соединений - изопреноидов.

Терпеноиды - различные производные терпенов, обычно кислородсодержащие (спирты, окиси, альдегиды, кетоны, кислоты и их эфиры). В настоящее время к терпеноидам обычно применяют термин терпены.

Терпены являются обязательной составной частью почти всех эфирных масел и обнаружены практически во всех тканях растений. Выделяемые в результате жизнедеятельности растений терпены - основной источник поступления органического вещества в атмосферу.

Изопреноиды - обширный класс природных соединений, образующихся в организмах из мевалоновой кислоты, которая в микросомах клеток превращается в «пятиуглеродные фрагменты» со скелетом изопрена. К изопреноидам относятся: терпены и их производные, стерины, стероиды, каротиноиды, смоляные кислоты, а также полиизопреноиды - натуральный каучук и гуттаперча. Ряд изопреноидов имеет важное биологическое значение: многие гормоны животных, растений и низших организмов, некоторые витамины, антибиотики и др. являются изопреноидами.

Терпены и терпеноиды содержатся в самых различных объектах животного и растительного происхождения, например, в скипидаре и талловых продуктах, получаемых целлюлозно-бумажной промышленностью. Экстрактивные вещества, выделяемые из листьев, плодов и других частей растений экстракцией различными органическими растворителями, в значительной степени состоят из терпенов и терпеноидов. Особенно разнообразен состав терпеновых соединений, образуемых хвойными древесными породами.

Некоторые терпены вырабатываются не только растительными, но и животными организмами, к таким веществам относится тритерпеновый углеводород сквален. В растительных организмах он является биогенетическим предшественником различных тритерпеновых спиртов, например бетулина, содержащегося в большом количестве в березовой коре, и стеринов.

В животных организмах конечным продуктом метаболических превращений сквалена является очень важное биологически активное вещество - холестерин. До недавнего времени терпены рассматривались как побочные или конечные продукты метаболизма растений, не имеющие специальной цели в общей схеме метаболизма. Сейчас установлено, что терпены могут являться исходными веществами для синтеза пигментов, сахаров, аминокислот. Они представляют собой промежуточные вещества при синтезе растительных стероидов, каротиноидов и хлорофилла. Ряд терпенов играет важную роль в физиологии и экологии растений, защищая их от поражения насекомыми.

**2) Классификация терпенов**

В зависимости от числа изопреновых звеньев все терпены и терпеноиды можно разделить на следующие группы:

- монотерпены C10H16, составляющие легколетучие фракции эфирных масел (часто называемые - просто терпенами);

- сесквитерпены C15H24, составляющие тяжелолетучие (часто не перегоняются с водяным паром) фракции эфирных масел;

- дитерпены C20H32, входящие в состав ряда смол;

- тритерпены C30H48, являющиеся агликонами сапонинов;

- С40Н64 - тетратерпены, образующие разные пигменты, в том числе каротиноиды;

- (С5Н8)n - политерпены. К ним относятся каучук и гуттаперча.

В природе наиболее распространены терпены, имеющие состав С10Н16, С15Н24, С20Н32 и С30Н48, содержащие 2, 3, 4 и 6 изопреновых звеньев.

По наличию или отсутствию циклов, по количеству имеющихся циклов каждый из вышеприведенных рядов подразделяется на следующие группы:

Терпены

Циклические

Ациклические

Моноциклические

Трициклические

Бициклические

Рисунок 1 - Группы терпенов

Таким образом, внутри каждого класса терпены подразделяются по степени цикличности углеродного скелета, то есть выделяют ациклические и циклические, а поскольку последние составляют основную массу терпеноидов, то их далее подразделяют на моноциклические, бициклические и трициклические.

Монотерпены, как наиболее летучие среди терпенов (tкип=150-220 оС) и имеющие разнообразный запах, представляют особый интерес, многие - в качестве душистых ингридиентов парфюмерно-косметических товаров.

Главные источники монотерпенов - эфирные масла ароматических растений, полученные перегонкой с водяным паром, экстракцией с помощью растворителей и жиров. Для монотерпенов характрен обширный набор структур, обладающий широким спектром биологического действия. Наиболее известным представителем монотерпеноидов является камфора - средство, усиливающее сердечную деятельность.

Монотерпеноиды деляться на 3 группы:

1) Ациклические (с открытой цепью) с тремя двойными связями;

2) Моноциклические (с двумя двойными связями в молекуле);

3) Бициклические (с одной двойной связью).

Среди циклических монотерпеноидов известно много лекарственных средств: ментол, терпингидрат (моноциклические терпеноиды), камфора (бициклический терпеноид). Эта группа имеет наибольшее значение для медицины и фармации. Медицинское применение монотерпеноидов основано на их антисептических и дезинфицирующих свойствах.

Сесквитерпены представляют собой самую обширную группу среди всех терпенов как по количеству соединений, обнаруженных в природе (их несколько тысяч), так и по множеству структурных вариантов и разнообразию типов углеродного скелета (их около двухсот).

Сесквитерпены содержатся в различных эфирных маслах растений и смолах. В эту же группу входят высокоактивные соединения, такие, как фитоалексины, защищающие растения от болезней, ихтиотоксины, обладающие высокой токсичностью для рыб, а также, многочисленные сесквитерпеновые лактоны, сходные, например, с глауколидом проявляющие высокий спектр биологической активности.

Классификация сесквитерпенов, построена так же, как и у монотерпенов - по степени циклизации углеродного скелета. Но так как число соединений и структурных вариантов весьма велико в ряду сесквитерпенов, то в настоящее время при отнесении сесквитерпена к определенному типу учитывается не только углеродный скелет, но и пространственная структура молекулы.

Дитерпены широко распространены в природе и выделяются обычно из высококипящих фракций эфирных масел растений. Дитерпенами являются: фитол, входящий в состав молекул хлорофилла и токоферолов, витамин А, смоленные кислоты и другие соединения.

Тритерпеноиды отличаются от всех предыдущих групп изопреноидов, во-первых - меньшим разнообразием структурных типов, во-вторых - большим распространением в разнообразных организмах: их находят в растениях, в микроорганизмах, в животных, в морских организмах и в органических геологических сферах (нефть, осадочные породы) как в свободном виде, так и в виде гликозидов (сапонины).

Следующая особенность этих соединений - некоторые тритерпеноиды претерпевают деградацию углеродного скелета, причем иногда весьма существенную - от С30 до С|8. Эти деградированные тритерпены образуют группу соединений специфической и очень важной физиологической активности под общим названием стероиды, которые характерны, в основном, для высших животных и человека, в том числе.

Основополагающим тритерпеном всего класса тритерпеноидов является сквален. Этот изопреноид найден во многих растениях, микроорганизмах, животных (в том числе, морских).

Растительные тритерпены,повсеместно встречающиеся в различных растениях, обычно накапливаются в последних в виде эфиров различных кислот или в виде гликозидов. В последнем случае они образуют так называемые стероидные сапонины, а тритерпены, участвующие в этих образованиях, выделяют в группу сапогенинов.

Самое большое количество тритерпеновых сапогенинов приходится на тип олеонена - более 50%. Достаточно часто встречается сапонины манестановой и даммарановой структуры.

Тетратерпенывключают одну единственную структурную группу - каратиноиды.

Каратиноиды - природные пигменты от желтого до красно-оранжевого цвета, синтезируемые бактериями, водорослями, грибами, высшими растениями, некоторыми губками, кораллами и др. организмами; обусловливают окраску цветов и плодов.

Молекулы всех каратиноидов представляют собой полиеновые сопряженные системы, система сопряжения которых, как минимум, составляет девять олефиновых фрагментов, а чаще - десять или одиннадцать таких фрагментов, т.е. это мощная делокализованная р-система (исключение - фитоин и фитофлуин, имеющие три и пять сопряженных двойных связей соответственно).

Все каратиноиды можно разделить на три группы:

1. Каратиноиды ациклической структуры;

2. Дициклогексановые каратиноиды, молекулы которых на концах углеводородной цепочки имеют два циклогексановых фрагмента;

3. Моноциклогексановые каратиноиды, имеющие только на одном конце цепи циклогексановый фрагмент.

**3) Физиологическая роль отдельных терпенов**

К терпенам относятся:

1. эфирные масла (содержат монотерпены и сесквитерпены),

2. горечи (в основном сесквитерпеновые лактоны),

3. смолы и бальзамы (содержат дитерпены),

4. сердечные гликозиды и стероидные сапонины (их агликоны - стероиды, которые также образуются через мевалоновую кислоту из изопреновых звеньев),

5. тритерпеновые сапонины (тритерпены и их гликозиды),

6. горькие гликозиды и иридоиды (производные монотерпенов),

7. каротиноиды (производные тетратерпенов),

8. каучук и гута (относятся к политерпенам).

*Эфирные масла.* Большинство эфирных масел обладают противомикробными и снимающими спазм (сжатие) гладкой мускулатуры (она находится в области внутренних органов и кровеносных сосудов) свойствам. Многие эфирные масла оказывают противовоспалительное действие. Кроме того, они оказывают положительное действие на общий обмен веществ в организме человека, угнетают или повышают активность центральной нервной системы, влияют на работу сердечно-сосудистой системы. Отдельные эфирные масла стимулируют или угнетают дыхательную систему, оказывают отхаркивающее действие.

*Горечи* - это растительные вещества, возбуждающие аппетит и улучшающие пищеварение. Применяют препараты, содержащие горечи, при расстройствах пищеварения, сопровождающихся отсутствием аппетита, диспептическими явлениями и ахилией. Кроме того, горечи (моно-, дитерпеновые) оказывают антимикробное действие. Длительное применение препаратов, содержащих горечи, укрепляет центральную нервную систему.

*Смолы* - сложные смеси различных органических соединений группы терпеноидов (ди- и тритерпеноидов). В растениях часто присутствуют вместе с эфирными маслами, но им могут сопутствовать и другие природные соединения - камеди, дубильные вещества, стерины, лигнаны, каучук. Смолы обычно представляют собой густые жидкости, липкие на ощупь, обладающие характерным запахом. Долго не засыхающие смолы называют бальзамами. Смолы и бальзамы некоторых растений обладают бактерицидными свойствами и применяются для приготовления пластырей, настоек; иногда они назначаются внутрь как слабительное (подофиллин).

Смолы обладают антисептическим, успокаивающим, слабительным, местнораздражающим действием. Смолы содержащиеся в почках березы, оказывают мочегонное действие. Чаще всего смолы принимают участие в общем фармакологическом действии основных действующих веществ.

*Сердечные гликозиды* - это вещества растительного происхождения, которые оказывают выраженное кардиотоническое действие. Они повышают работоспособность миокарда, обеспечивая наиболее экономную и вместе с тем эффективную деятельность сердца. Сердечные гликозиды используются при лечении сердечной недостаточности, которая чаще всего развивается на фоне ишемической болезни сердца, поражениях миокарда разной этиологии, при нарушениях ритма сердечных сокращений.

*Стероидные сапонины* тормозят развитие атеросклероза, уменьшают содержание холестерина в крови, понижают артериальное давление, обладают широким спектров противоопухолевого действия.

*Иридоиды (горькие гликозиды)*, находящиеся во многих лекарственных растениях, часто являются основой их фармакологического действия. Они имеют широкий спектр биологической активности, в том числе сердечно-сосудистой, антиоксидантной, антигепатотоксической, желчегонной, гипогликемической, болеутоляющей, противовоспалительной, антимутагенной, спазмолитической, противоопухолевой, противовирусной, иммуномодулирующей и слабительной

Вопросы для самоконтроля:

1. Определение терпенов и терпеноидов

2. Классификация терпенов, их характеристика

3. Классификация терпенов по степени цикличности углеродного скелета

4. Какие биологически активные вещества относятся к терпенам

5. Физиологическая роль отдельных терпенов