

# Откуда твое имя?

Статья десятая

## Органические соединения

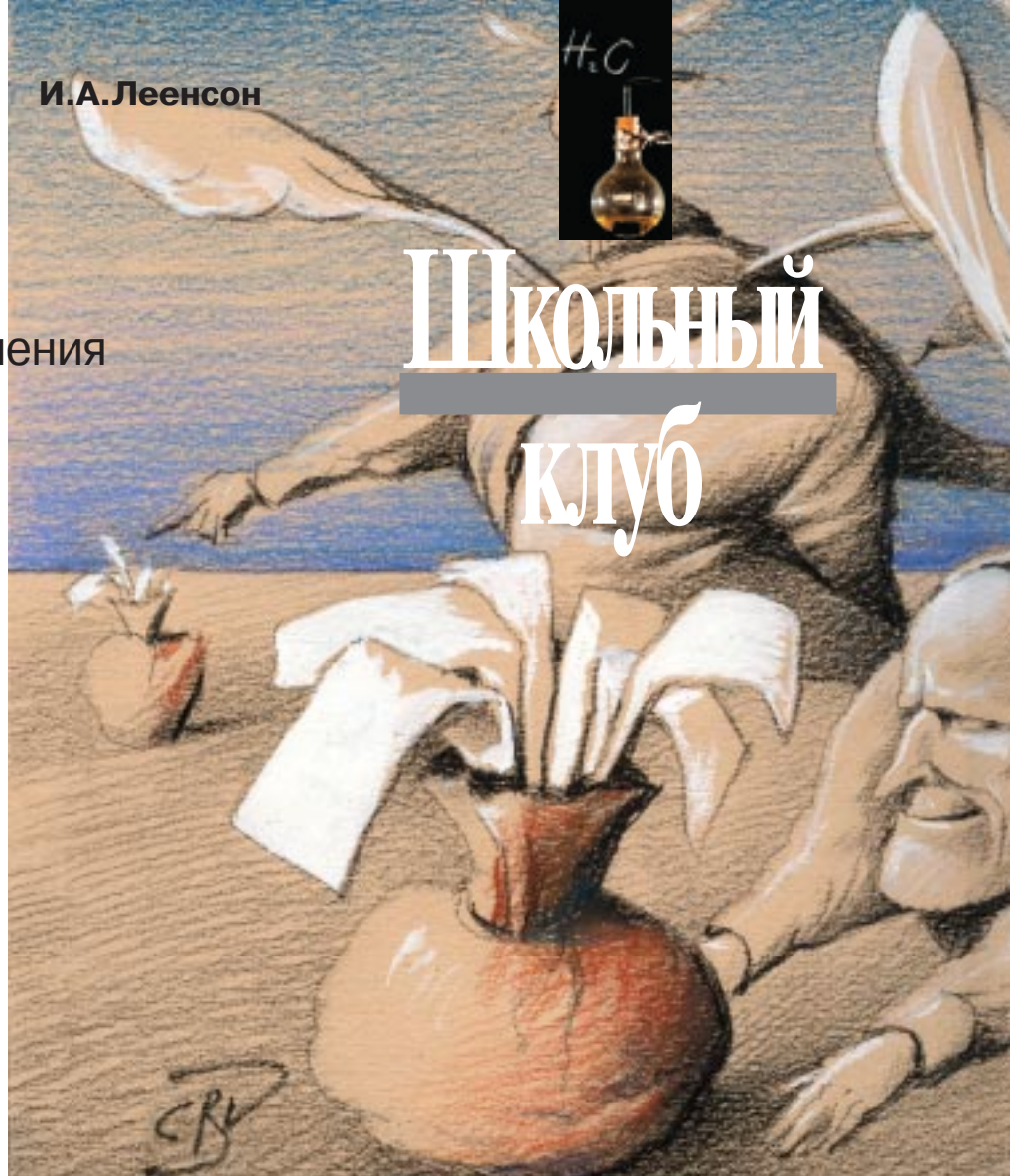
Продолжение

### Кетоны

Среди кетонов более сложного строения, как и среди альдегидов, много душистых веществ. Ионон (по-гречески — фиалка), который в концентрированном виде обладает запахом кедр, а в разбавленном — фиалки (на самом деле существует множество ионов — соединений с близкой структурой); кумарин (из фруктов *Coumarouna odorata*). С одним из пахучих кетонов — карвоном (от франц. *carvi* — тмин) произошла примерно такая же история, как и с цитралем. Карвон был известен давно. Это вещество с очень сильным ароматом (человеческий нос способен почувствовать его при содержании в воздухе всего 17 миллионных долей миллиграмма в литре). Карвон выделяли из тмина, в масле которого его содержится около 60%. Однако точно такое же соединение с тем же строением молекулы было выделено из масла курчавой мяты — там его содержание достигает 70%. Каждый согласится с тем, что мята и тмин пахнут по-разному. Оказалось, что на самом деле карвонов два, а их молекулы отличаются, как правая рука от левой (такие вещества так и называют — хиральными, от греч. *cheir* — рука; отсюда же хирург и хиромантия). Чтобы понять, о каком карвоне идет речь, их называют правым, или d-карвоном (от лат. *dexter* — правый), и левым, или l-карвоном (на латыни *laevus* — левый).

Макроциклические кетоны с 15–17 атомами углерода содержатся в мускусе (в нем найдено и множество других соединений, в том числе лактоны). Мускус добывают из выделений желез мускусной кабарги и некоторых других животных. Название это происходит от санскритского *muska* — мошонка и буквально означает мышка (уменьшительное от *mus* — мышь). Железа ка-

И.А.Леенсон



# ШКОЛЬНЫЙ КЛУБ

барги похожа на яички самцов, что и дало ей название; в Европу же слово «мускус» проникло через Персию.

В аналитической химии для идентификации альдегидов применяется циклический дикетон 5,5-диметилциклогександион-1,3, который сокращенно называется димедоном. Такой способ образования названия из отдельных слогов или букв более сложного термина особенно характерен для лекарственных средств.

В прошлой статье рассказывалось, помимо прочего, о многих душистых соединениях — альдегидах и спиртах. При отщеплении воды от ряда душистых спиртов образуются терпены, названные так немецким химиком Отто Валлахом (1847–1931). Этот термин произведен от названия дерева *Pistacia terebinthus*, которое дает пахучий бальзам — терпентин. Со временем терпентином стали называть вещества, получае-

мые из смолы (живицы) разных хвойных деревьев. При перегонке с водой терпентин дает до 30% терпентинного масла — скипидара, а в остатке получается канифоль (ее используют музыканты и радиолюбители для пайки). Недаром Козьма Прутков уверял, что «и терпентин на что-нибудь пригоден». Слово «скипидар» — искаженное латинское название благовонного нардового масла (*spica nardi*, буквально — колос нарда), а канифоль (старое название — колофонь) происходит от «колофонской смолы», которую добывали в греческом городе Колофоне в Малой Азии. Скипидар — смесь разных терпенов с общей формулой  $C_{10}H_{16}$ .

Валлах показал, что терпены — группа углеводородов с общей формулой  $(C_5H_8)_n$ , широко распространенных в природе. Терпены можно рассматривать как димеры изопрена — 2-метилбутадиена-1,3 (в слове «изопрен» химику легко узнать





Художник С.Державец

## ШКОЛЬНЫЙ КЛУБ

«изопропильный» фрагмент, несущий двойную связь). Кислородные производные терпенов называются терпеноидами. К ним относятся многие «эфирные масла», получаемые из лепестков цветков или листьев некоторых растений, о них рассказано ранее. Некоторые терпеноиды, например камфору  $C_{10}H_{16}O$ , в настоящее время получают также синтетически. Слово «камфора» (в некоторых европейских языках ее пишут как *sanfora*) происходит от арабского «канфур». Из скипидара синтезируют терпинеолы, обладающие запахом сирени, гиацинта или розы.

Наиболее распространенные терпены — содержащиеся в масле хмеля мирцен  $CH_3-C(CH_3)=CHCH_2CH_2-C(=CH_2)-CH=CH_2$  и оцимен  $CH_3-C(CH_3)-CH_2CH_2CH=CH_2$ . Название первого происходит от растений семейства миртовых, второго — от растения *Ocimum basilicum*, из листьев

которого его получают. Из соснового скипидара выделяют бициклический терпен пинен с той же формулой  $C_{10}H_{16}$ , содержащей одну двойную связь. Его название отражает латинское название итальянской сосны — пинии (*pinus*), которая растет также на Черноморском побережье Кавказа и в Крыму как декоративное растение. Сильным нагреванием пинена А.Е.Арбузов изомеризовал его в изомерный линейный триен аллооцимен (дословно — «другой оцимен», от греч. *allos* — другой)  $CH_3-C(CH_3)=CH-CH=CH-C(CH_3)=CH-CH_3$ . Моноциклический терпен 1,8-п-ментadiен  $C_{10}H_{16}$  содержит две двойные связи (одна — в циклогексановом кольце) и называется лимоненом; эта бесцветная летучая жидкость с запахом лимона, как ни странно, тоже содержится в скипидаре. Правовращающий изомер лимонена содержится в лимонном масле, а еще

больше его (до 90%!) — в померанцевом. Гидратация лимонена в кислой среде дает терпеновый гликоль — терпин, гидрат которого (терпингидрат) когда-то был популярным средством от кашля. А при каталитическом гидрировании лимонена образуется ментан — 1-метил-4-изопропилциклогексан.

Если переместить одну двойную связь лимонена внутрь циклогексанового кольца, можно получить 1-метил-4-изопропилциклогексадиен-1,3, или  $\alpha$ -терпинен. Он интересен тем, что при окислении кислородом образуется аскаридол — соединение с пероксидным мостиком  $-O-O-$  внутри циклогексанового кольца — редчайший случай природного пероксида (встречается в эфирном масле полыни). Название связано с его использованием как противоглистного средства (глисты аскариды). Кстати, в результате образования пероксидных соединений скипидар ускоряет высыхание масляной краски, так как пероксиды иницируют полимеризацию непредельных соединений в маслах. Для ускорения реакции в олифу, на которой готовят масляные краски, добавляют инициаторы — сиккативы (от лат. *siccativus* — высушивающий). Химики хорошо знакомы с прибором для высушивания веществ — эксикатором (от лат. *exsiccare* — высушивать). Того же корня и десиканты — вещества, засушивающие растения на корню, а также служащие для предохранения от влаги лекарственных средств, внутренних частей точных приборов и т. п. — обычно это мелкие гранулы прокаленного силикагеля, их легко обнаружить, вскрыв крышечку пенала от «упсавита», «аспирина-упсы», некоторых других медикаментов.

Если в лимонене заменить циклогексановое кольцо на циклогексановое, а в положение 3 к метильной группе ввести гидроксильную, получим соединение с интересным названием изопулегон, из которого изомеризацией в щелочной среде получают пулегол, а последующим окислением — непредельный циклический кетон пулегон (4-п-ментен-3-он), изомерный камфоре. Названия эти вполне мирные и происходят от растения *Mentha pulegium* — болотной мяты, масло которой содержит пулегон.

При восстановлении бициклического кетона камфоры получают

изомерные спирты борнеол и изо-борнеол. Борнеолы и их сложные эфиры широко распространены в природе и содержатся, например, в эфирном масле борнейского лавра (отсюда и прежде его название — борнейская камфора).

Тримеры изопрена называются сесквитерпенами (от лат. *sesqui* — полтора; химикам известны сескви-гидраты, например  $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ; раньше сесквиоксидами называли полторные оксиды типа  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Так, характерный запах цветущей липы обусловлен сесквитерпеноидом фарнезолом — 3,7,11-триметил-2,6,10-додекатриен-1-олом ( $\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}]_2-\text{CH}_2\text{OH}$ . При его дегидратации образуется алифатический сесквитерпен фарнезен с концевой группой  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Производное фарнезола — фарнезил-ацетат применяется в качестве ароматического вещества. Все эти имена вряд ли имеют отношение к знаменитому итальянскому княжескому роду Фарнезе; скорее, они произошли от английского (хотя и устаревшего) слова *farness* — длина, удлиненность, что неудивительно для вещества, в котором в одну цепочку соединены до 16 атомов.

Моноциклический сесквитерпен цингиберен (две двойные связи в циклогексановом кольце) составляет пахучее начало имбиря — растения семейства *Zingiberaceae*. Название бициклического сесквитерпена  $\alpha$ -селинена с частично гидрированной нафталиновой структурой произошло от многолетнего растения *Selinum*, родственного нашей петрушке (*Petroselinum*).

Среди тритерпенов интересен изопреноид сквален  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$  (2,6,10,15,19,23-гексаметил-2,6,10,14,18,22-тетракозагексаен), найденный в печени скатов и акул (лат. *squalus*). Любопытно, что английское слово (исландского происхождения) *squall* означает вопль, пронзительный крик — а ведь именно так кричит человек, повстречавшийся с акулой. Имеет ли эта народная этимология какое-либо основание? Кстати, слово «акула» тоже скандинавского происхождения... Сквален содержится и в оливковом, хлопковом, льняном, других растительных маслах. Он является промежуточным соединением в биосинтезе стероидов (о них — ниже). Его полностью гидрированный аналог — углеводо-

род сквалан  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  — применяют в качестве неподвижной жидкой фазы в газожидкостной хроматографии, в капиллярной газовой хроматографии; на этом примере отчетливо видно, как разветвление молекулы сказывается на температуре плавления: сквален плавится при  $-38^\circ\text{C}$ , а изомерный ему неразветвленный триаконтан — при  $65,8^\circ\text{C}$ !

Среди нециклических тетраизопреноидов наиболее известен спирт фитол, родственник фарнезола:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ . В названии фитола легко усмотреть греч. *phyton* — растение, и это неспроста: фитол в виде сложного эфира входит в состав хлорофиллов — неотъемлемой части зеленых растений. Конечно, никакого хлора в хлорофилле нет: его название произведено от греч. *chloros* — зеленый и *phyllon* — лист. Тот же корень, что и в фитоле, в словах «фитонциды» (летучие вещества растений, подавляющие рост бактерий), «фитопланктон» (свободно плавающие водоросли), «фитофтора» (грибы, паразитирующие на растениях). Тетраизопреноидный скелет имеют и витамины группы А например, необходимый для нормального зрения желтого цвета витамин А1 — ретинол, который уже упоминался; в моркови, шиповнике, смородине, рябине содержится желто-оранжевый провитамин А —  $\alpha$ -каротин (от лат. *carota* — морковь). Окислением ретинола можно получить альдегид ретиналь, в сетчатке глаза он связан с белком опсином в зрительный пигмент родопсин розового цвета (от греч. *rhodon* — роза и *opsis* — зрение).

Изомерен каротину алифатический углеводород ликопин  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ , содержащий цепь из 32 атомов углерода (не считая заместителей) с 11 сопряженными  $\pi$ -связями, придающими веществу красно-фиолетовый цвет. Ликопин придает окраску помидорам, он найден и в других растениях и животных; ликопин был выделен из экстракта растений рода *Lycopus* (к ним относятся зюзник, дубровник ползучий и др.) и когда-то применялся в медицине как седативное средство.

Остается добавить, что к изопреноидам относятся также некоторые аттрактанты (от лат. *attrahere* — привлекать) — вещества, привлекающие животных, особенно насекомых, и

феромоны — молекулярные средства сигнализации у животных (в этом названии можно отыскать латинские слова *fero* — нести и *mono* — напоминать, предостерегать, внушать, наставлять: смысл выражен точно). К ним же относится и уникальное для природных веществ соединение с оксирановым циклом — ювенильный гормон (от лат. *juvenalis* — юный, непополовозрелый и греч. *hormao* — привожу в движение, побуждаю). Этот гормон, обнаруженный в 1956 году, регулирует постатидное развитие насекомого с момента вылупления личинки из яйца до полной зрелости. Каучук и гуттаперча — тоже изопреноиды (о полимерах речь впереди). Биологические активные изопреноиды образуются вовсе не из изопрена (его в растениях и животных нет), а из уксусной кислоты через промежуточную мевалоновую (3,5-дигидрокси-3-метилвалериановую) кислоту  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  (она открыта сравнительно недавно, и этимологию ее названия выяснить не удалось; возможный вариант — сочетание устаревшего английского глагола *meve* — двигаться и слова *alone* в значении «сам, без посторонней помощи»; но возможно и более простое объяснение: в названии этой биологически важной кислоты нетрудно усмотреть «метилвалериановые фрагменты»).

Вернемся теперь ко второму продукту переработки терпентина — канифоли, имеющей характер карбоновой кислоты. Ее соли с марганцем и другими металлами называются резинатами. На латыни *resina* — смола, камедь (слово греческого происхождения, известное в русском языке с XVII века). То же значение имеет этот термин в современных европейских языках (например, англ. *resin* — смола, камедь, канифоль, но ни в коем случае не резина). Состав канифоли отвечает формуле  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$ ; это смесь двух кислот (они называются смоляными) — абиетиновой (лат. *abies* — ель) и пимаровой (этот термин происходит из двух частей латинского названия сосны, из которой добывают живицу, — *Pinus maritima*). Последняя существует в виде двух оптических изомеров — лево- и декстропимаровой).

Кстати, еще об оптических изомерах. Когда в 1848 году никому тогда неизвестный Луи Пастер с помощью



лупы и пинцета впервые разделил оптически неактивную виноградную кислоту (он работал с кристаллами ее натриево-аммониевой соли), оказалось, что получилась давно известная правовращающая винная кислота и не известная ранее левовращающая. Смесь равных количеств этих кислот (то есть виноградную кислоту) называли рацематом (от лат. *racemus* — виноград; *acidum racemicum* — виноградная кислота), а два антипода получили название энантиомеров (от греч. *enantios* — противоположный). Пастер ввел для них обозначения L- и D-изомеров (от латинских слов *laevus* — левый и *dexter* — правый). В 1956 году английские химики Роберт Кан и Кристофер Ингольд и швейцарский химик югославского происхождения Владимир Прелог разработали универсальную стереохимическую номенклатуру, ввели понятие хиральности, обозначения S (от лат. *sinister* — левый) и R (лат. *rectus* — правый). Следует отметить, что эти буквы указывают лишь на строение молекулы («правое» или «левое» расположение определенных химических групп) и не связаны с направлением оптического вращения; последнее обозначают знаками плюс и минус, например D(-)-фруктоза и D(+)-глюкоза.

Изопреноидам родственны очень важные органические соединения — стероиды (от лат. *stereos* — твердый), к которым относятся многие гормоны. Стероиды с гидроксильной группой называются стеринами (стеролами); среди них всем известный холестерин. К важнейшим животным стеринам относится также копростерин (он содержится в кале, отсюда и название — от греч. *sopros*), а к растительным — эргостерин (от франц. *ergot* — спорынья; он содержится также в дрожжах и грибах, а под действием ультрафиолета превращается в витамин D<sub>2</sub>) и выделенный из соевых бобов стигмастерин (греч. *stigma* — пятно, знак; раньше стерини идентифицировали по их цветным реакциям).

К стероидам относятся и желчные кислоты — холевая, дезоксихолевая (то есть лишенная одного атома кислорода в составе OH-группы), литохолевая (в переводе с греческого — желчекаменная) и другие. Из печени крупного рогатого скота была выделена таурохолевая кислота — продукт ацилирования холевой кислотой природной аминосульфоновой

кислоты таурина  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (от лат. *taurus* — вол, бык). Но конечно, наиболее известны неспециалистам стероидные гормоны. В 1929 году американский биохимик Эдуард Адельберт Дойзи выделил из мочи жеребцов женский половой гормон эстрон, а немецкий биохимик Адольф Фридрих Бутенандт установил его структуру. Еще более сильным действием обладает эстрадиол. Этимология этих слов довольно неожиданна: по-гречески *oistros* — страсть, ярость. К «женским» гормонам относятся также лутеостерон, который вырабатывается так называемым «желтым телом» (этот корень нам уже встречался в названии лутеосолей) и эквиленин, отличающийся от эстрогена двумя дополнительными двойными связями (вероятно, «эквиленин» образован от латинского слова *aequalis*, которое имеет несколько значений — ровный, равный, равномерный и ровесник, сверстник; видимо, лучше подходят первые). Эстрогенные гормоны широко распространены в природе и встречаются также в цветах и плодах растений. В 1931 году тот же Бутенандт, переработав 25 тонн мужской мочи, выделил 15 мг мужского полового гормона андростерона (от греч. *aner* — мужчина, род. падеж — *andros*). На порядок сильнее действует мужской гормон тестостерон, выделенный в 30-е годы из тестикул быков или жеребцов (оба термина — от лат. *testiculus* — мужское яичко). В организме половые гормоны вырабатываются под воздействием выделяемых гипофизом гонадотропных гормонов (от греч. *gone* — семя и *trope* — поворот), которые, в свою очередь, стимулируют развитие половых желез — гонад.

Целую серию стероидных гормонов выделяет кора надпочечников, отсюда и их название — кортикостероиды (от лат. *cortex* — кора, а также кожа и скорлупа). Широко изве-

стен, например, кортизон. Многие гормоны, которые используются как лекарственные средства, имеют торговые названия. Так, только для преднизолона в справочнике «Лекарственные средства» М.Д.Машковского указано более трех десятков синонимов! Систематическое же название по ИЮПАК включает корень «прегн» (от лат. *praegnans* — беременная); например, тот же кортизон называется так: «прегнен-4-диол-17 $\alpha$ ,21-триона-3,11,20,21-ацетат», тогда как названия некоторых других гормонов могут быть втрое длиннее!

В медицине давно употребляют гликозиды стероидных спиртов, которые содержатся в различных видах наперстянки (род *Digitalis*, что дословно означает, как и русское название растения, «толщиной с палец») и в растении строфанте (семейство *Aporocynaceae*). Если отделить от гликозида углеводную часть, остается «голый» стероид — агликон (дословно — «лишенный сладкого»). Самые известные агликоны — строфантидин, дигитоксигенин и гитоксигенин. Первое название очевидно, второе происходит от «дигиталиса», а также уже знакомых корней «окси» и «ген», а в третьем, вероятно, просто отбросили «ди» (действительно, в дигитоксигенине две гидроксильные группы, хотя в латинском слове *digitus* — палец — никакой «двойки» не просматривается...).

В растениях распространены также стероидные соединения сапонины — ядовитые (как и все стероидные гликозиды) вещества, обладающие поверхностной активностью, то есть мылкие. Отсюда и их название — от лат. *sapo* (род. падеж — *saponis*). Раньше сапонины, выделенные из так называемого мыльного корня, использовали для стирки.

