

Министерство образования и науки РФ
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
Кафедра органической химии

Т. Н. Грищенко

Липиды

Учебное пособие

Кемерово 2008

ББК Г291я73
УДК 547.1
Г 85

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»*

Грищенкова, Т. Н.

Г 85 Липиды: учебное пособие / Т. Н. Грищенкова, ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2009. – 86с.

ISBN 978-5-8353-0689-3

Учебное пособие разработано по курсу «Органическая химия» для студентов специальности 020201.65 (011600) «Биология». Пособие содержит введение, теоретическую часть с подробным описанием строения, свойств и функций липидов и практическую часть – сборник задач, включающий около 110 заданий.

ISBN 978-5-8353-0689-3

ББК Г291я73

© Грищенкова Т. Н., 2009

© ГОУ ВПО «Кемеровский
государственный университет», 2009

Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ	4
2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
2.1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК	4
2.2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЛИПИДАХ	10
2.2.1. Структурные компоненты липидов.....	11
2.2.2. Классификация липидов	17
2.2.3. Простые липиды	17
2.2.4. Сложные липиды.....	222
2.2.5. Свойства липидов и их структурных компонентов.....	32
2.2.6. Функции липидов в организме	42
2.2.7. Холестерин	44
2.3. ЖИРЫ	49
2.3.1. Состав и строение жиров.....	49
2.3.2. Физические свойства.....	50
2.3.3. Классификация	51
2.3.4. Номенклатура	51
2.3.5. Химические свойства.....	52
2.3.6. Функции жиров в организме	56
2.3.7. Применение	56
2.4. ПОНЯТИЕ О ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВАХ (ПАВ). МЫЛА. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА.	57
2.5. КЛЕТОЧНЫЕ МЕМБРАНЫ	61
2.6. МЕТАБОЛИЗМ ЛИПИДОВ (ЖИРОВ).....	64
3. СБОРНИК ЗАДАНИЙ	67
4. Литература	83

1. Введение

Липиды (от греч. *lipos* – жир) – низкомолекулярные органические соединения, полностью или почти полностью нерастворимые в воде, могут быть извлечены из клеток животных, растений и микроорганизмов неполярными органическими растворителями, такими, как хлороформ, эфир, бензол.

Гидрофобность (или липофильность) является отличительным свойством этого класса соединений, хотя по природе - химическому составу и структуре – они весьма разнообразны. В их состав входят спирты, жирные кислоты, азотистые соединения, фосфорная кислота, углеводы и другие соединения. Следовательно, учитывая различия в химическом строении, свойствах и функциях соединений, относящихся к липидам, дать единое определение для представителей этого класса веществ невозможно.

2. Теоретическая часть

2.1. Исторический очерк

О жирах знают все. Эти продукты широко распространены в природе. Наряду с белковыми веществами и углеводами они являются важнейшими веществами для жизни человека, животных и растительных организмов.

Карбоновые кислоты часто называют *жирными* кислотами. Такое название возникло в первой половине XIX в., когда стало

известно, что некоторые из этих кислот входят в состав жиров. К. Шееле было установлено, что другой составной частью жиров является глицерин, который был выделен из жиров еще в 1779г. Так началось изучение этих важных для человека продуктов. Уже в 1850-1860 гг. был не только выяснен состав многих жиров, но некоторые из них даже получили в лаборатории. Это нанесло сокрушительный удар по сторонникам теории "жизненной силы", которые утверждали, что вещества, вырабатываемые живым организмом, получить искусственным путем невозможно.

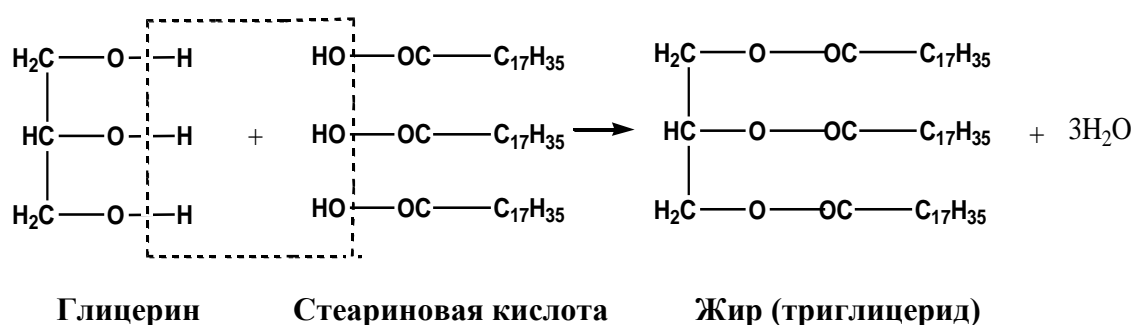
До XIX века для освещения улиц и домов использовали китовый жир или сало. Помимо того, что пищевое сырье использовалось для технических целей, это привело к массовому истреблению редких животных. Честь и хвала М. Э. Шеврелю не только как прекрасному химику, но и как изобретателю-рационализатору. Именно он предложил использовать вместо сальных свечей стеариновые. В скором времени стеарин (смесь высших предельных карбоновых кислот) стали получать не из жира, а каталитическим окислением парафина.

В установлении строения жиров значительная роль принадлежит двум французским химикам – Мишелю Эжену Шеврёлю и П. Бертло. Изучение состава и свойств жиров М. Шеврёль начал еще в 1808г. эти исследования он продолжал четырнадцать лет. Все началось с обычного мыла. Как-то к нему обратились владельцы текстильной фабрики с просьбой установить состав мыла. В результате анализа оказалось, что мыло – это натриевая соль высшей жирной карбоновой кислоты. Продолжая изучать

состав других мыл, М. Шеврёль уже сам получал их из разных жиров. Для этого к жиру добавлялся раствор щелочи, а полученная смесь кипятилась. Получив мыло и подействовав на него кислотой, ученый выделял жирные карбоновые кислоты. Так, из различных жиров в 1811-1813гг. он выделил и установил строение стеариновой, олеиновой, масляной, капроновой и других кислот. Так было установлено, что в состав жиров входят карбоновые кислоты. Своими работами еще в 1813г. М. Шеврёль заложил основы химии жиров как науки. Заслуга этого ученого состояла в том, что он сделал правильный вывод: жир – не простая смесь жирных кислот и глицерина. Если бы это была смесь веществ, то сумма их масс равнялась бы массе исследуемого жира. Опыт же показал, что масса жира меньше, чем масса кислот и глицерина, полученных при его разложении. Поэтому жиры, по убеждению ученого, - это химические соединения высших жирных кислот и глицерина. Доказательство? Пожалуйста: жиры, присоединяя воду (при омылении), распадаются на эти вещества.

В начале 50-х гг. XIX в. удалось осуществить и обратную реакцию: из жирных кислот и глицерина получить жир. Это было еще одно достижение органической химии и принадлежит оно талантливому химику – П. Бертло, который прославился своими работами в области искусственного получения жиров. Чтобы добиться поставленной цели, ученый проделал сотни экспериментов. До него никто и никогда не получал жиры в химической лаборатории. Но П. Бертло не терял надежды. В конце концов, он остановился на простом методе: нагревал смесь глицерина с раз-

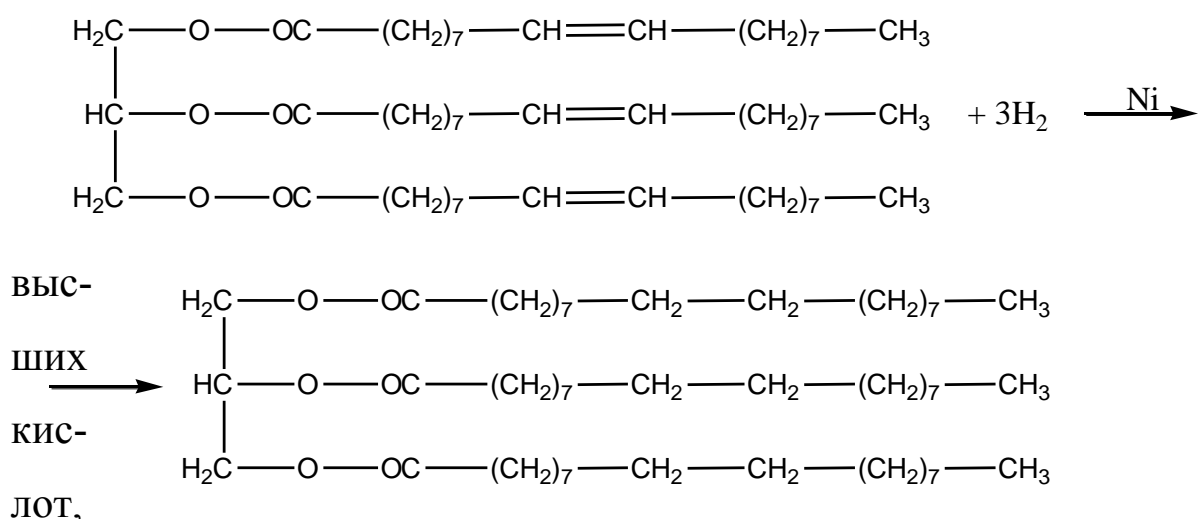
личными высшими кислотами в запаянных стеклянных трубках. Когда П. Бертелло вскрывал эти трубки, он обнаруживал в них воду и жироподобные вещества. Оказалось, что эти вещества входят в состав природных жиров. Ученый обнаружил такую закономерность: с одной "частицей" (молекулой) глицерина взаимодействуют три "частицы" кислоты и выделяются три "частицы" воды. Сейчас это можно представить в виде такой реакции:



Итак, *жир* – это сложный эфир глицерина и высших жирных кислот. Такие сложные эфиры называются *триглицеридами*. В образовании триглицеридов, входящих в состав жиров, принимают участие различные высшие карбоновые кислоты - предельные и непредельные, но из спиртов только один – глицерин. Известно, что жиры бывают твердыми и жидкими. Это зависит от того, какие кислоты входят в состав жиров. Жиры, образованные предельными кислотами, - твердые продукты (свиной, говяжий и бараний жиры). Если же в состав жира входят непредельные кислоты, то жиры являются чаще всего жидкими продуктами (подсолнечное, льняное, конопляное и другие растительные масла). Однако очень важно соотношение этих кислот в молекуле жира,

а главное: каких кислот больше. Например, в состав свиного жира входят пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты (как видите, предельных кислот больше). То же самое наблюдается и в коровьем (сливочном) масле. В него входят кислоты – олеиновая, пальмитиновая и даже масляная. Кстати, низшие кислоты в состав жиров входят редко. Обычно принято называть твердые триглицериды жирами, а жидкие – маслами. Но такое деление условно. Действительно, жидкий жир печени трески называют жиром, а твердые сливочное и кокосовое – маслами.

Русский химик Сергей Александрович Фокин (1865-1917) долгое время занимался изучением жиров. В 1902-1903гг. ему удалось превратить жидкие масла в твердые жиры. Для этого он пропускал водород через нагретую смесь масла и измельченного катализатора (никеля). Водород присоединялся по месту двойных связей в молекуле жира. В результате остатки непредельных



входящих в молекулу масла, превращались в остатки предельных кислот:

Так из жидкого масла получают твердый жир.

Первая установка по гидрированию жидких масел была создана в России в 1909г. Твердый жир, полученный методом гидрирования жидких масел, стали называть *саломасом* или *комбижиром*. Этот продукт используется для получения ценного пищевого продукта – маргарина (от греч. *маргарон* – перламутр, жемчуг). Для этого применяют только высококачественные жидкие масла. Известно, что первый маргарин был получен во Франции еще в 1870г. Сделал это Меж-Мурье, смешав говяжье сало, молоко и воду. Он же придумал и название своему изобретению - маргарин. Обычно для его получения использовали простое смешение твердых и жидких жиров в таком соотношении, чтобы полученный продукт плавился при температуре человеческого тела. В России первый маргариновый завод был построен в 1874г., а в начале XX в. таких заводов было уже несколько.

В современном производстве маргарина используют растительные масла, которые содержат в основном непредельные карбоновые кислоты. Вначале эти масла превращают в процессе гидрирования в твердые жиры. Они и являются основой маргарина. Затем в полученный продукт добавляют эмульгаторы, консерванты, молоко, ароматические вещества, витамины и небольшое количество сливочного масла. Добавляют туда и пищевой краситель. Различные сорта маргарина различаются характером этих добавок и степенью гидрирования. По питательности и вкусовым качествам маргарин уступает сливочному маслу, но по калорийности не отличается от него. Более того, содержание непредельных триглицеридов в маргарине несколько выше, чем в

сливочном масле (конечно, при неполном гидрировании растительных масел). Это, по мнению медиков, препятствует образованию отложений в кровеносных сосудах. [1]

2.2. Общие представления о липидах

Под названием липиды объединяют большую и относительно разнообразную группу веществ, содержащихся в животных и растительных тканях, легко растворимых в малополярных органических растворителях (эфире, бензоле, петролейном эфире и др.) и нерастворимых в воде. [2]

Долгое время считалось, что липидам принадлежит довольно скромная роль в жизнедеятельности клеток – служить формой депонирования запасов метаболического топлива, принимать участие в некоторых защитных реакциях и т. п. Но в последние годы выявилось кардинальное значение липидов как активных компонентов клеточных мембран. [3]

В молекулах липидов присутствуют одновременно полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные) группировки. Эта структурная особенность придает им сродство как к воде, так и к неводной фазе. Таким образом, липиды относятся к бифильным веществам, что позволяет им осуществлять в организме свои функции на границе раздела фаз.

Липиды обладают способностью к гидролизу в кислой и в щелочной среде, поскольку в результате гидролиза в щелочной сре-

де образуются соли высших карбоновых кислот, т. е. мыла, то сами липиды принято называть *омыляемыми*. Такое название часто встречается в биохимической литературе по той причине, что для группы негидролизующихся низкомолекулярных биорегуляторов продолжают использовать название *неомыляемые липиды*. [2]

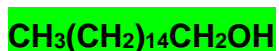
2.2.1. Структурные компоненты липидов

При всем разнообразии строения липидов для них характерны два обязательных структурных компонента – спирты и высшие жирные кислоты.

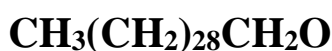
В состав липидов могут входить следующие спирты:

- высшие одноатомные (C_{16} и более);
- трехатомный спирт глицерин $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$;
- двухатомный аминоспирт сфингозин.

В качестве примера высших спиртов приведены цетиловый и триаконтиловый спирт, входящие в состав восков.



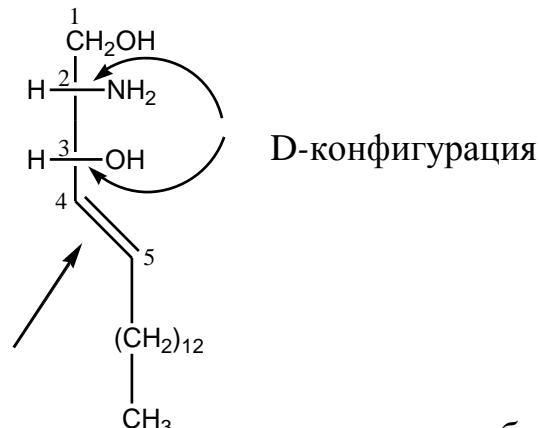
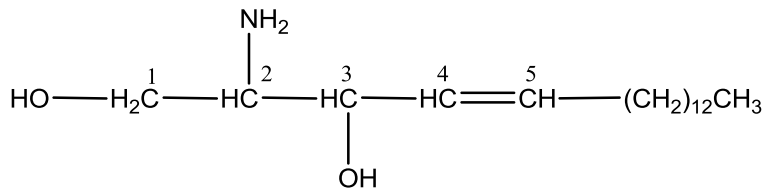
цетиловый спирт



триаконтиловый спирт

Сфингозин – ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминоспирт. Двойная связь в сфингозине имеет *транс*-конфигурацию, а асимметрические атомы C2 и C3 – D-конфигурацию:

Сфингозин

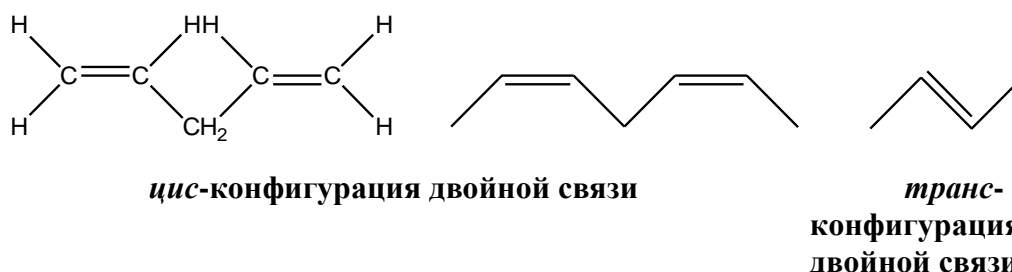


Спирты в липидах ацилированы высшими карбоновыми кислотами по соответствующим гидроксильным группам или аминогруппам. В случае глицерина и сфингозина один из спиртовых гидроксильных может быть этерифицирован замещенной фосфорной кислотой.

Поскольку многие высшие карбоновые кислоты были выделены из жиров, то они получили название *жирных*. Биологически важные жирные кислоты – это, как правило, монокарбоновые кислоты с неразветвленной углеродной цепью и четным числом атомов углерода в цепи (табл. 2.2.1). В природных кислотах число атомов углерода колеблется от 4 до 22, но наиболее часто встречаются кислоты с 16 или 18 атомами углерода. Они могут быть *насыщенными* и *ненасыщенными*.

Ненасыщенные кислоты содержат одну или более двойных связей, имеющих *цис*-конфигурацию. Ближайшая к карбоксиль-

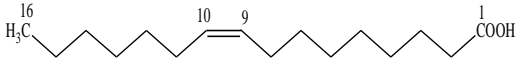
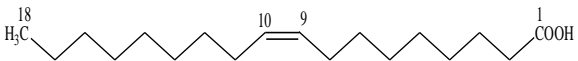
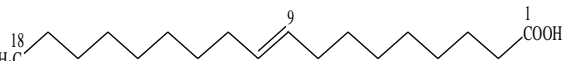
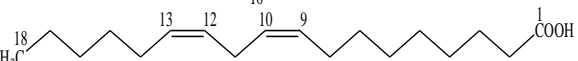
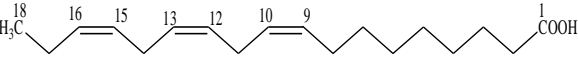
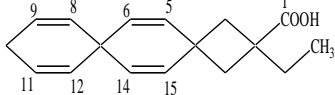
ной группе двойная связь обычно расположена между 9-м и 10-м атомами углерода. Если двойных связей несколько, то они отделены друг от друга метиленовой группой CH_2 :



Из насыщенных кислот в липидах человеческого организма наиболее важны пальмитиновая (C_{16}) и стеариновая (C_{18}), а из ненасыщенных - олеиновая ($\text{C}_{18:1}$), линолевая ($\text{C}_{18:2}$), линоленовая ($\text{C}_{18:3}$) и арахидоновая ($\text{C}_{20:4}$). В скобках указано число атомов углерода в молекуле кислоты и число двойных связей.

Следует подчеркнуть роль полиненасыщенных линолевой и линоленовой кислот как соединений, *незаменимых* для человека (в организме они не могут быть синтезированы и должны поступать с пищей в количестве около 5г в день). В природе эти кислоты содержатся в основном в растительных маслах. Они способствуют снижению содержания в крови холестерина – одного из факторов развития атеросклероза, для профилактики и лечения которого применяется линетол, представляющий собой смесь этиловых эфиров высших жирных ненасыщенных кислот [2].

Таблица 2.2.1. Основные высшие жирные кислоты липидов

Название	Число атомов С и число связей С=C	Формула	Т. пл. °С
Насыщенные кислоты			
Масляная	C ₄	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-8
Капроновая	C ₆	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-2
Каприловая	C ₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16
Каприновая	C ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31,5
Лауриновая	C ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44
Миристиновая	C ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54
Пальмитиновая	C ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	64
Стеариновая	C ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70
Арахидиновая	C ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	78,5
Ненасыщенные кислоты			
Пальмитоолеиновая	C ₁₆ : 1		-0,5
Олеиновая	C ₁₈ : 1		14
Элаидиновая*	C ₁₈ : 1		52
Линолевая	C ₁₈ : 2		-5
Линоленовая	C ₁₈ : 3		-11
Арахидоновая	C ₂₀ : 4		- 49,5

*Включена для сравнения.

В последнее время уделяется большое внимание факту обнаружения в природных пищевых продуктах *транс*-изомеров высших жирных кислот. Речь идет о ненасыщенных жирных кислотах, имеющих в своем составе хотя бы одну двойную связь с *транс*-конфигурацией (*транс*-ВЖК). Обычное содержание *транс*-ВЖК составляет в сливочном масле 4-11%, в молоке (в пересчете на жир) 2-9%, в мясе жвачных животных (коровы, овцы и др.) 4-11%. В натуральных (недезодорированных) растительных маслах (оливковом, подсолнечном и др.) *транс*-изомеры ВЖК практически отсутствуют.

Интерес к *транс*-ВЖК возник в связи с обнаружением взаимосвязи между их употреблением и возрастанием опасности атерогенеза и риска сердечно-сосудистых заболеваний. В модельных экспериментах было показано, что *транс*-изомеры ВЖК представляют собой даже более сильный атерогенный фактор по сравнению с насыщенными ВЖК. *Транс*-ВЖК могут выступать в роли конкурентных ингибиторов *незаменимых* ВЖК и встраиваться в фосфолипиды клеточных мембран, изменяя при этом их физические свойства, что, в свою очередь, может быть причиной различных метаболических и функциональных расстройств.

Транс-ВЖК образуются в небольшом количестве в качестве небольших продуктов на начальных стадиях процесса *биогидрирования* ненасыщенных высших жирных кислот (линолевой, линоленовой и др.), происходящего в анаэробной среде, например в рубце (передней части желудка) жвачных животных. Установле-

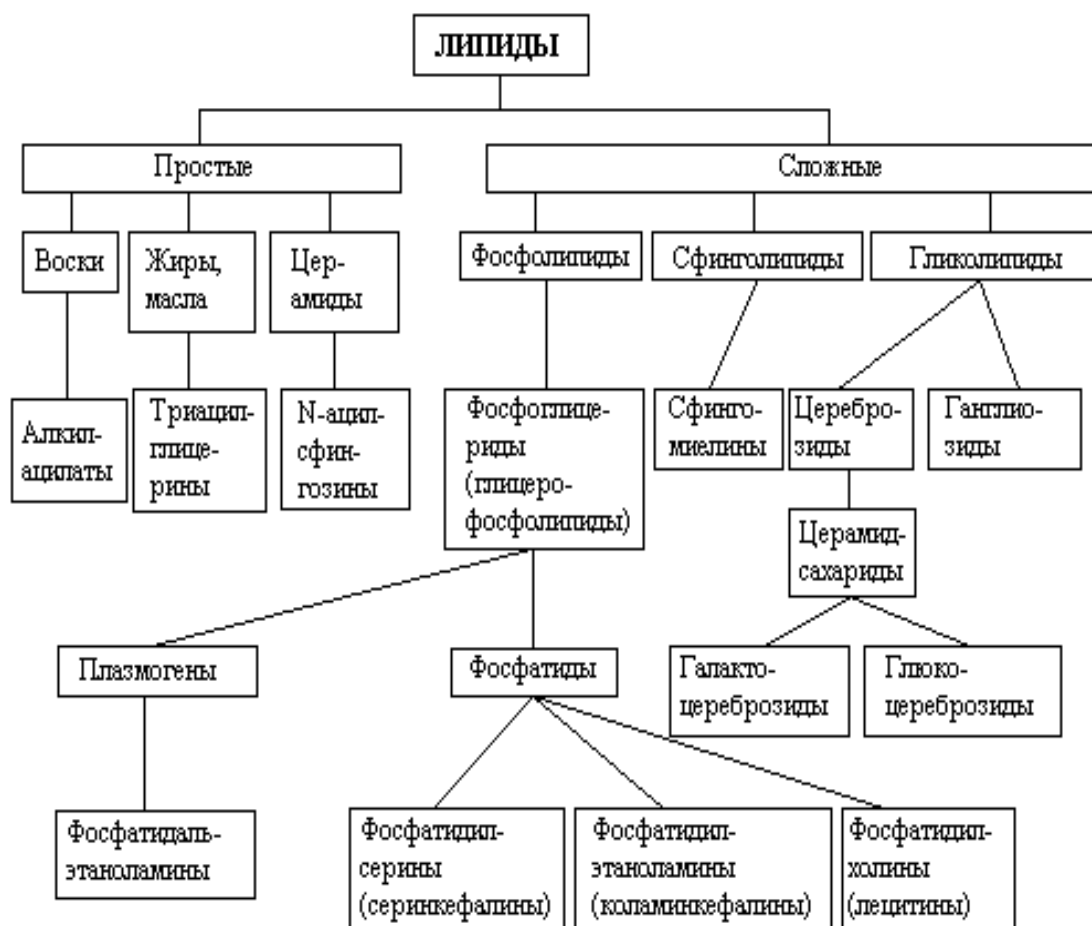
но, что анаэробные бактерии в процессе воздействия на полиненасыщенные ВЖК меняют положение двойных связей в углеродной цепи и изменяют их конфигурацию.

Одновременно было выяснено, что осуществляемое в широком промышленном масштабе гидрирование масел растительного и морского происхождения с целью получения пищевых жиров твердой консистенции (маргаринов) сопряжено с *транс*-изомеризацией ВЖК. Легкие маргарины (с содержанием жира менее 40%) содержат 5-10% *транс*-ВЖК. Однако в дешевых сортах маргарина, сырье для получения которых значительно обогащено маслами морской продукции, количество *транс*-ВЖК увеличивается до 50%. Поэтому в настоящее время в пищевой промышленности актуальной является задача разработки новых методов по снижению содержания *транс*-ВЖК в жировой продукции.

Среди жирных кислот важную роль играют арахидоновая и некоторые другие полиненасыщенные кислоты как предшественники простагландинов [2].

2.2.2. Классификация липидов

Схема 2.2.1.

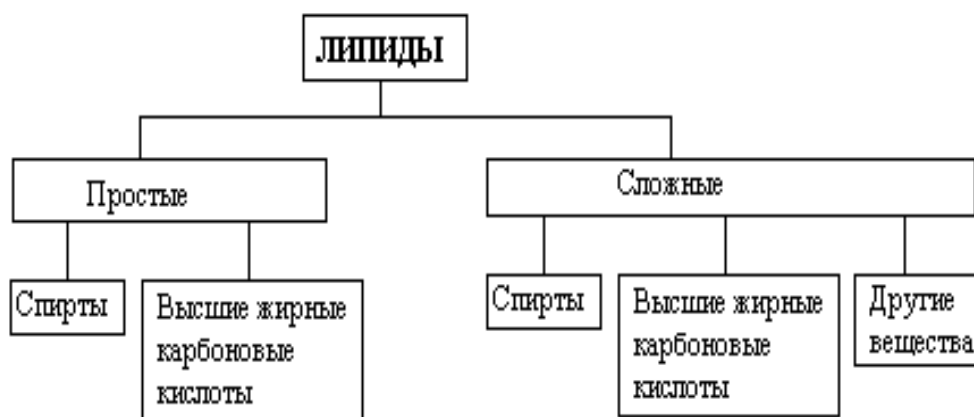


2.2.3. Простые липиды

Липиды делятся на *простые* (двухкомпонентные), если продуктами их гидролиза являются спирты и карбоновые кислоты, и *сложные* (многокомпонентные), когда в результате их гидролиза,

кроме спиртов и карбоновых кислот, образуются и другие вещества, например фосфорная кислота, углеводы и т. д.

Схема 2.2.2.

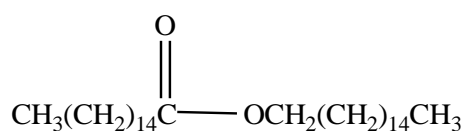


Общая классификация липидов приведена на *схеме 2.2.1*. Как видно из этой схемы, к простым липидам относятся воски, жиры и масла, церамиды.

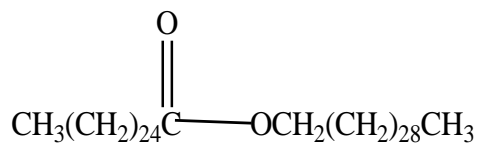
А. Воски – сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов.

Воски образуют защитную смазку на коже человека и животных и предохраняют растения от высыхания. Примером служит **цетиловый эфир пальмитиновой кислоты** (цетилпальмитат, цетин) – главный компонент спермацета. Спермацет содержится в спермацетовом масле. Ранее это масло извлекали из головы кашалотов и использовали в качестве индифферентной основы

для приготовления различных мазей. Другим примером является триаконтиловый эфир гексакозановой кислоты – компонент пальмового воска.



цетиловый эфир пальмитиновой кислоты
(основной компонент спермацета)



триаконтиловый эфир гексакозановой кислоты
(компонент пальмового масла)

Б. Жиры и масла (триацилглицерины) – сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот.

В организме человека триацилглицерины играют роль структурного компонента клеток или запасного вещества ("жировое вещество"). Их энергетическая ценность примерно в 2 раза больше, чем у белков или углеводов. Однако избыточное количество триацилглицеринов в крови наряду с повышенным содержанием холестерина является фактором, указывающим на предрасположенность к атеросклерозу.

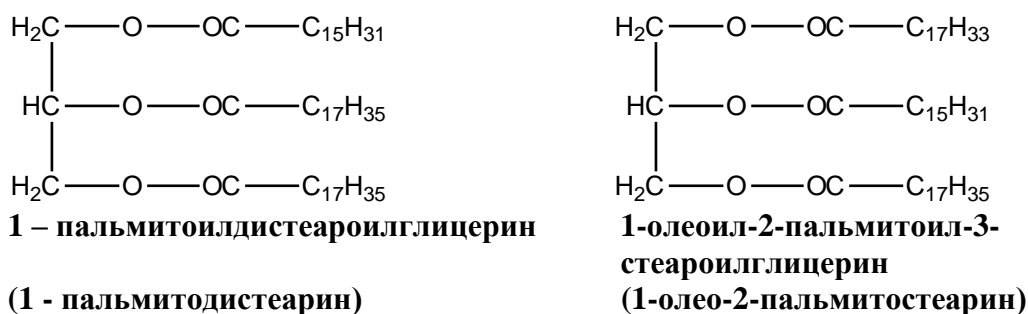
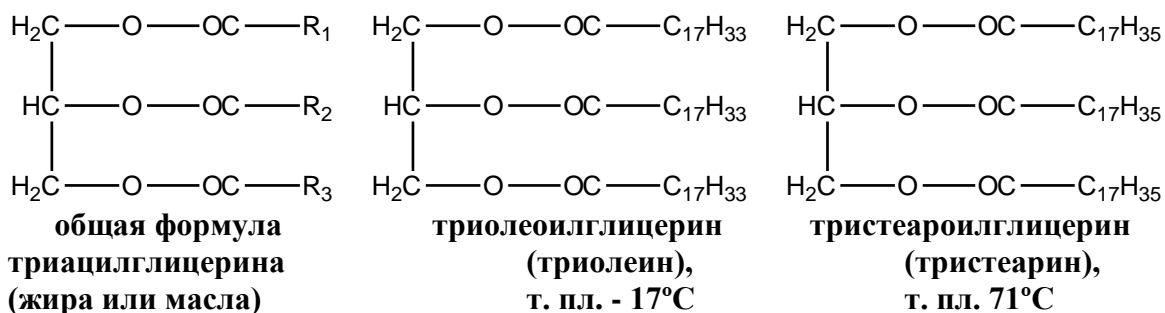
В природе, за редкими исключениями, встречаются только полные эфиры глицерина, т. е. триацилглицерины. Твердые триацилглицерины называют жирами, жидкие – маслами. Простые триацилглицерины содержат остатки одинаковых кислот, смешанные – остатки различных кислот.

В составе триацилглицеринов животного происхождения обычно преобладают остатки насыщенных кислот. Эти триа-

цилглицерины, как правило, твердые вещества. Напротив, растительные масла содержат в основном остатки ненасыщенных кислот и имеют жидкую консистенцию.

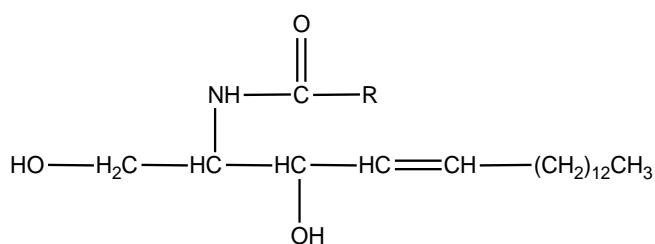
Йодное число – это мера ненасыщенности триацилглицеринов. Оно соответствует массе (г) йода, которое может присоединиться к 100г вещества.

Состав природных жиров и масел и их йодные числа варьируют в достаточно широких пределах. Например, в сливочном масле и молоке содержится заметное количество насыщенных жирных кислот с короткой цепью. В растительных маслах в составе триацилглицеринов преобладают, как правило, ненасыщенные высшие жирные кислоты. Например, льняное и конопляное масла характеризуются высоким содержанием высших жирных кислот с двумя (линолевая) и тремя (линоленовая) двойными связями; подсолнечное и соевое масла – кислот с одной (олеиновая) и двумя (линолевая) двойными связями; в оливковом масле в преобладающем количестве содержится олеиновая кислота. В то же время, кокосовое и пальмовое масла отличаются наряду с олеиновой кислотой заметным содержанием насыщенных кислот (лауриновой, пальмитиновой, стеариновой). Ниже приведены примеры нейтральных триацилглицеринов и указаны их систематические и до сих пор употребляемые тривиальные названия, основанные на названиях входящих в их состав жирных кислот.



Триацилглицерины, выделенные из различных тканей одного и того же организма, могут значительно различаться по составу. В частности, в подкожной жировой клетчатке больше насыщенных, а в жирах печени – ненасыщенных кислот.

В. Церамиды – это N-ацилированные производные спирта сфингозина.



общая формула церамидов

Эти соединения в незначительных количествах присутствуют в тканях растений и животных. In vivo они являются предшественниками сложных липидов - сфингомиелинов, цереброзидов, ганглиозидов и др.

2.2.4. Сложные липиды

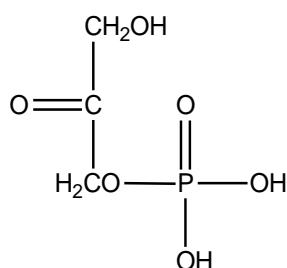
Некоторые природные липиды трудно классифицировать однозначно, так как они содержат группировки, позволяющие отнести их одновременно к нескольким группам. Согласно общей классификации липидов (см. схему 2.2.2.) сложные липиды делятся на три большие группы:

- фосфолипиды;
- сфинголипиды;
- гликолипиды.

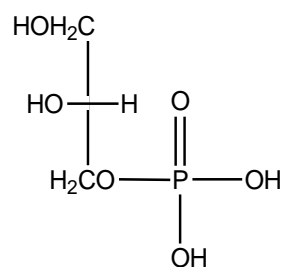
А. Фосфолипиды. Фосфолипиды являются главными компонентами биологических мембран. По своему строению они представляют собой эфиры фосфорной кислоты и двух многоатомных спиртов – глицерина и сфингозина [3]. В целом фосфолипиды характеризуются достаточно высоким содержанием ненасыщенных кислот [2].

Глицерофосфолипиды. Эти соединения являются главными липидными компонентами клеточных мембран. Они сопутствуют жирам в пище и служат источником фосфорной кислоты, необходимой для жизни человека [2]. В глицерофосфолипидах или (фосфоглицеридах) остаток фосфорной кислоты замещает одну из первичных гидроксильных групп глицерина. Общими структурным фрагментом всех фосфоглицеридов является глицерофосфат, содержащий один асимметрический атом углерода. Поэтому он может быть D-глицеро-1-фосфатом или L-глицеро-3-

фосфатом. Изомер глицерофосфорной кислоты, присутствующий в природных фосфоглицеридах, относится к L-ряду и называется L-глицеро-3-фосфат. Он образуется в процессе метаболизма из фосфата дигидроксиацетона при участии фермента глицерофосфатдегидрогеназы.



дигидроксиацетонфосфат

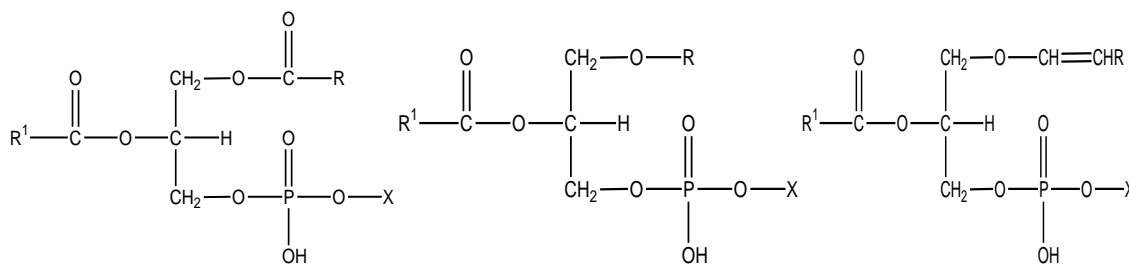


L-глицеро-3-фосфат

Две оставшиеся гидроксильные группы в глицерофосфате обычно замещены углеводородными радикалами, связанными с глицерином сложноэфирной или простой эфирной связью. Наиболее распространены в природе диацильные формы глицерофосфолипидов (R – остатки жирных кислот). Они являются обязательными компонентами большинства мембран животных, растительных и бактериальных клеток. Фосфолипиды алкильного типа (R – остатки высших спиртов) обнаружены так же в составе разнообразных органов и тканей животных организмов, в том числе в различных видах моллюсков, морской улитке, осьминоге и т. д. Относительно высокое содержание алкоксифосфолипидов характерно для ряда опухолей. Глицерофосфолипиды, имеющие алкен-1-ильноэфирную группировку и являющиеся производными высших жирных альдегидов, часто называемые плазмалогенами, обнаружены в тканях и органах всех животных, независимо от уровня их организации. В достаточно высокой

концентрации плазмалогены присутствуют также в организме человека, где они составляют около 22% от общего количества фосфолипидов. Особенно велико содержание плазмалогенов в нервной ткани, головном мозге (белое вещество, мозговая оболочка), сердечной мышце, надпочечниках и сперме. В меньшей степени плазмалогены представлены в микроорганизмах и растениях.

Диацильные глицерофосфолипиды Алкилацильные глицерофосфолипиды Плазмалогены



фосфотидил-

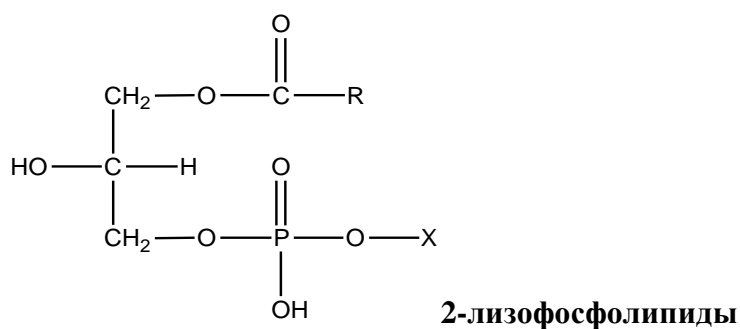
плазманил-

плазменил-

R и R¹ – углеводородные радикалы

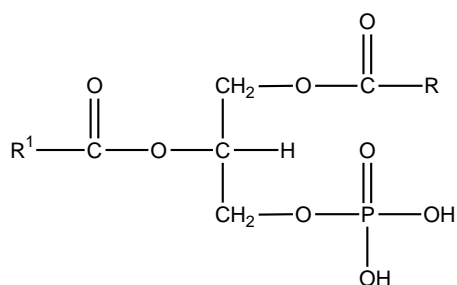
X = H, остатки холина, этаноламина, серина, инозита и др.

Помимо фосфолипидов с двумя углеводородными цепями, во многих природных объектах в небольших количествах содержатся также производные глицерофосфата, имеющие всего лишь один гидрофобный остаток. Они образуются в клетке под действием эндогенных фосфолипаз A₁ и A₂ и носят общее название *лизофосфолипиды*:



X = H, остатки холина, этаноламина, серина, инозита и др.

Простейший представитель глицерофосфолипидов – *фосфатидовая кислота*, в которой фосфатная группа этерифицирована только остатком глицерина:

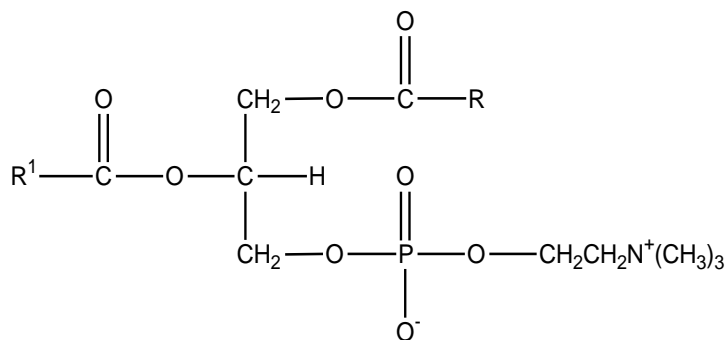


Фосфатидовая кислота

Фосфатидовая кислота найдена во многих природных источниках – тканях животных, растениях и микроорганизмах. Хотя ее содержание, как правило, невелико (1-5% от общего количества фосфолипидов), она играет существенную роль как предшественник биосинтеза других фосфолипидов. В то же время фосфатидовая кислота служит исходным веществом для химического синтеза фосфолипидов; для ее получения используется расщепление природных фосфолипидов фосфолипазой D (из капусты).

Один из важнейших представителей глицерофосфолипидов – *фосфатидилхолин*. Он широко распространен в тканях высших

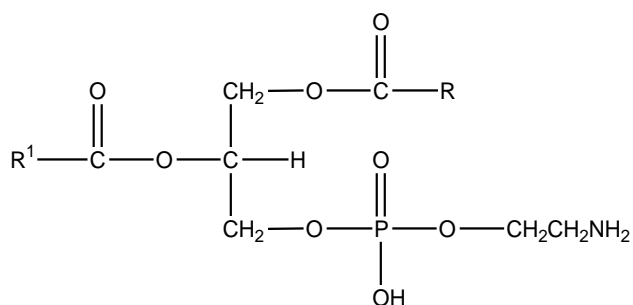
животных и растений, где его содержание достигает 50% от суммы фосфолипидов. Интересно, что в бактериальных клетках фосфатидилхолин не содержится:



фосфатидилхолин

Благодаря присутствию сильноосновной холиновой группы (pK_b около 13,0) и кислотной фосфатной группы фосфатидилхолин представляет собой цвиттер-ион. В качестве гидрофобных цепей в фосфатидилхолине присутствуют остатки насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с 16-22 углеродными атомами, но преобладающими являются C_{16} и C_{18} кислоты. В природных фосфатидилхолинах насыщенные кислоты занимают в основном первое положение, а ненасыщенные – второе положение в молекуле глицерина.

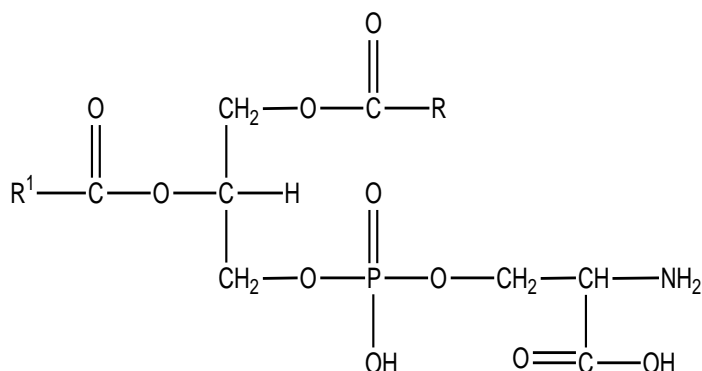
К важнейшим фосфолипидным компонентам клеточных мембран относится также *фосфатидилэтаноламин*:



фосфатидилэтаноламин

Он содержится в тканях животных и растений в несколько меньших количествах, чем фосфатидилхолин (15-30% от общего количества фосфолипидов), но является одним из основных компонентов многих бактериальных клеток. В состав фосфатидилэтаноламина животного происхождения обычно входят жирные кислоты той же длины, что и в фосфатидилхолине.

Среди природных фосфолипидов, содержащих в качестве структурного компонента аминокислоты, наиболее распространенным является *фосфатидилсерин*:



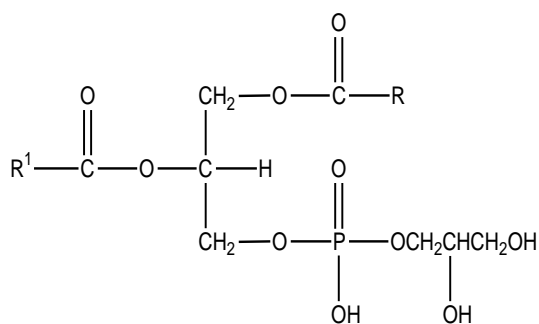
Фосфатидилсерин

Хотя фосфатидилсерин входит в состав мембран практически всех прокариотических и эукариотических клеток, однако, как правило, он является минорным мембранным компонентом.

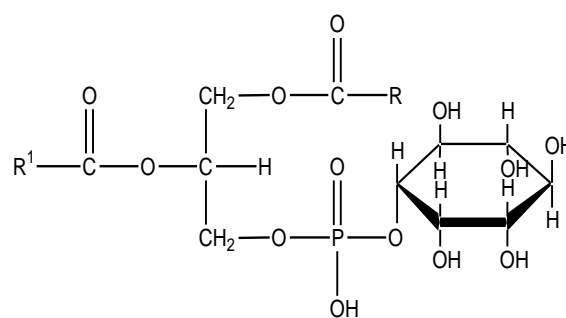
Больше всего фосфатидилсерина в мозге млекопитающих (около 15% от общего количества фосфолипидов), в тканях других органов, таких как сердце, печень, почки, селезенка и легкие, содержание его составляет менее 10%.

Фосфатидилсерин играет важную роль в жизнедеятельности клеток, являясь регулятором активности целого ряда мембраносвязанных ферментов. Во многих клетках фосфатидилсерин может выступать в качестве предшественника при биосинтезе фосфатидилэтаноламина, превращаясь в последний под действием мембранного фермента – фосфатидилсериндекарбоксилазы [3].

Ряд фосфатидов вместо аминоксодержащего этерифицирующего агента содержат остатки многоатомных спиртов – глицерина, инозита. Приведенные ниже в качестве примера фосфатидилглицерины и фосфатидилинозиты относятся к кислым глицерофосфолипидам, поскольку в их структурах отсутствуют фрагменты аминоксодержащих спиртов, придающие фосфатидилэтаноламинам и родственным соединениям нейтральный характер.



фосфатидилглицерины

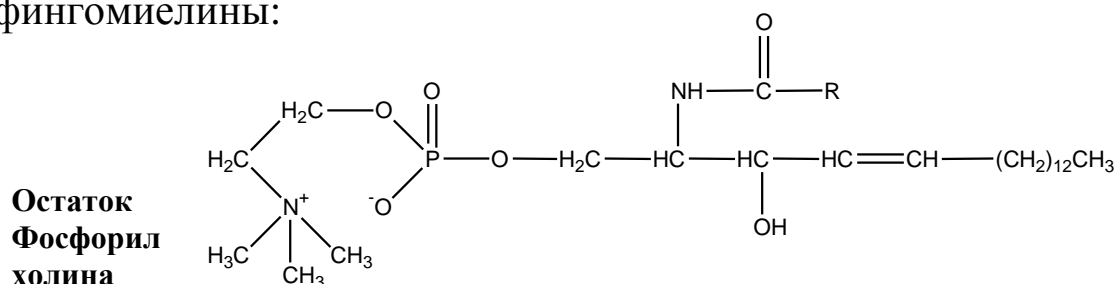


фосфатидилинозиты

Б. Сфинголипиды. Эти соединения представляют собой структурные аналоги глицерофосфолипидов, где вместо глицерина используется сфингозин. Примером сфинголипидов служат и церамиды, рассмотренные выше (см. 2.2.3.).

Важную группу сфинголипидов составляют *сфингомиелины*, впервые обнаруженные в нервной ткани. В сфингомиелинах гидроксильная группа у С-1 сфингозина ацилирована фосфорилхолиновой группировкой, поэтому их также можно отнести и к фосфолипидам.

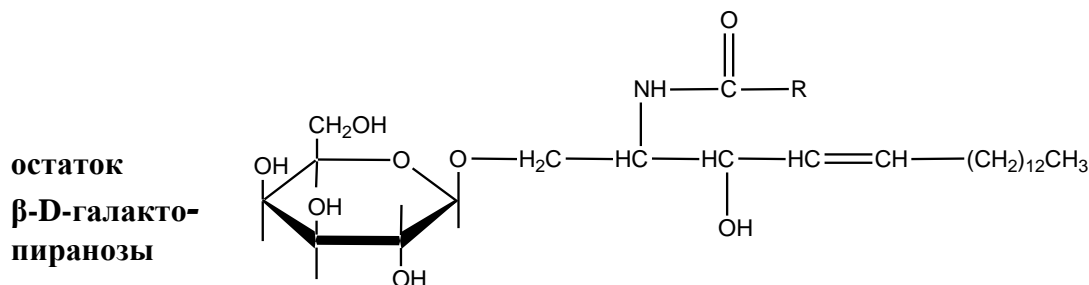
Сфингомиелины:



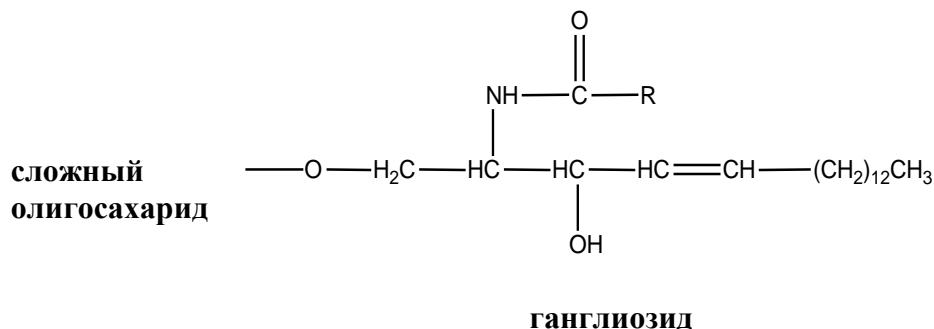
В. Гликолипиды. Как можно судить по названию, соединения этой группы включают углеводные остатки (чаще D-галактозы, реже D-глюкозы) и не содержат фосфорной кислоты и связанных с ней азотистых оснований. Типичные представители гликолипидов – *цереброзиды* и *ганглиозиды* – представляют собой сфингозинсодержащие липиды (их можно поэтому считать и сфинголипидами). В цереброзидах остаток церамида связан с D-галактозой или D-глюкозой β-гликозидной связью. Цереброзиды

(галактоцереброзиды, глюкоцереброзиды) входят в состав оболочек нервных клеток.

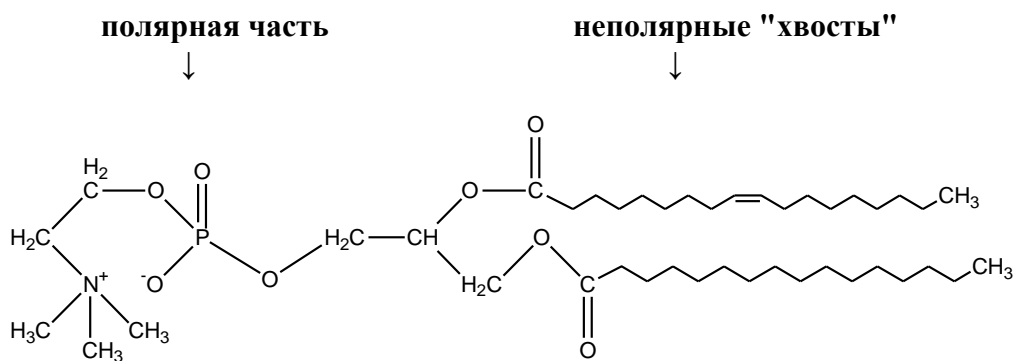
Цереброзиды



Впервые из серого вещества головного мозга были выделены *ганглиозиды* - богатые углеводами сложные липиды. В структурном отношении ганглиозиды сходны с цереброзидами, отличаясь тем, что вместо моносахарида они содержат сложный олигосахарид, в состав которого входит, по крайней мере, остаток N-ацетилнейраминовой кислоты



Характерной особенностью сложных липидов является их *бифильность*, обусловленная наличием неполярных гидрофобных группировок. В фосфатидилхолинах, например, углеводородные радикалы жирных кислот образуют два неполярных "хвоста", а карбоксильная, фосфатная и холиновая группы – полярную часть [2].



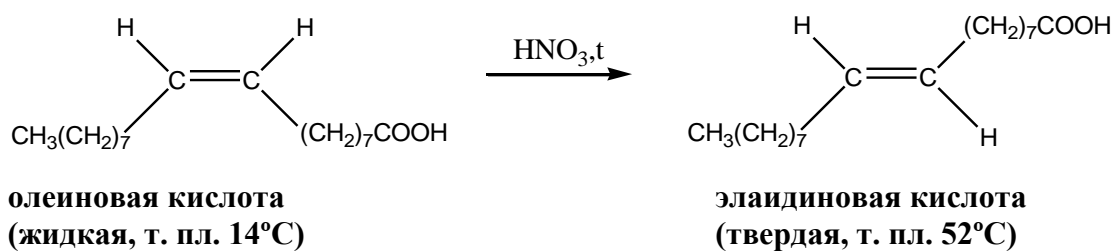
фосфатидилхолины(лецитины)

На границе раздела фаз такие соединения действуют как превосходные эмульгаторы. В составе мембран клеток липидные компоненты обеспечивают высокое электрическое сопротивление мембраны, ее непроницаемость для ионов и нейтральных молекул и проницаемость для неполярных веществ. В частности, большинство анестезирующих препаратов отличается хорошей растворимостью в липидах, что позволяет им проникать через мембраны нервных клеток.

Среди липидов, входящих в состав клеточных мембран, преобладают фосфолипиды, составляющие 40-90% от общего количества липидов в мембране. В одной из моделей клеточная мембрана рассматривается как липидный бислой. В таком бислое углеводородные хвосты липидов за счет гидрофобных взаимодействий удерживаются друг возле друга в вытянутом состоянии во внутренней полости, образуя двойной углеводородный слой. Полярные группы липидов располагаются на внешней поверхности бислоя.

2.2.5. Свойства липидов и их структурных компонентов

Природные ненасыщенные жирные кислоты, имеющие *цис*-конфигурацию двойной связи, обладают большим запасом внутренней энергии и, следовательно, термодинамически менее стабильны по сравнению с *транс*-изомерами. Их *цис-транс*-изомеризация легко проходит при нагревании, особенно в присутствии инициаторов радикальных реакций. В лабораторных условиях это превращение может быть осуществлено под действием оксидов азота, образующихся при разложении азотной кислоты при нагревании.



Жирные кислоты – слабые электролиты ($pK_a \approx 4,8$). Они в малой степени диссоциированы в водных растворах. При $pH < pK_a$ преобладает неионизированная форма; при $pH > pK_a$, т. е. в физиологических условиях, преобладает ионизированная форма $RCOO^-$. Соли высших жирных кислот, называемые мылами, в случае натриевых солей – твердые, калиевых – жидкие. Как соли слабых кислот и сильных оснований, мыла частично гидролизуются в воде, и их растворы имеют щелочную реакцию.

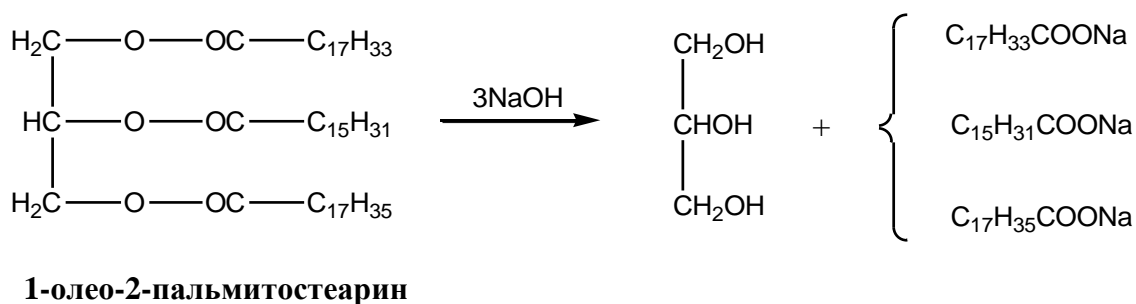
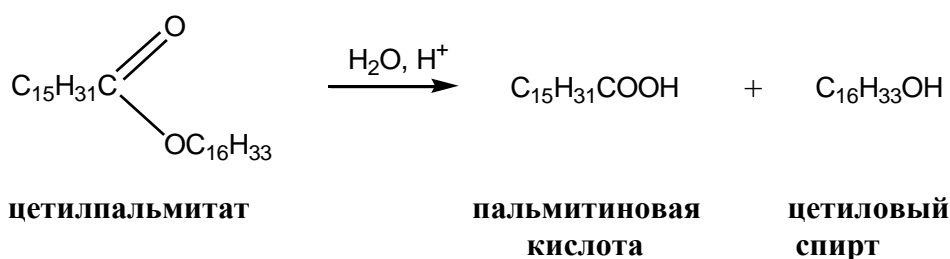
Высшие жирные кислоты проявляют химические свойства, характерные для карбоновых кислот вообще. В частности, они легко образуют соответствующие функциональные производные.

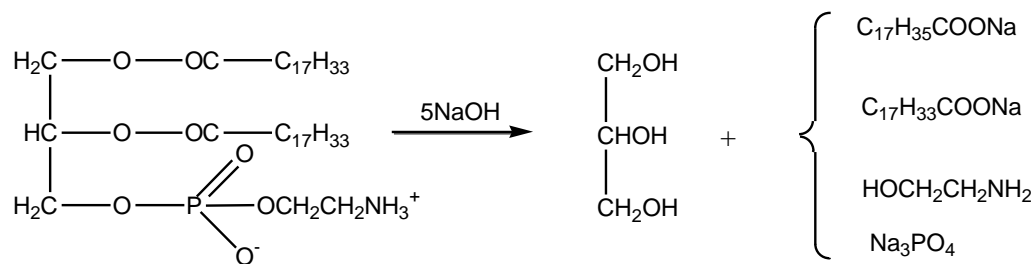
Жирные кислоты с двойными связями проявляют свойства ненасыщенных соединений – присоединяют по двойной связи водород, галогеноводороды и другие реагенты.

Смеси жирных кислот, образующиеся при гидролизе липидов, после перевода их в метиловые эфиры анализируют методом газожидкостной хроматографии.

А. Реакция гидролиза. С помощью этой реакции устанавливают строение липидов, а также получают ценные продукты (мыла). Гидролиз – первая стадия утилизации и метаболизма пищевых жиров в организме.

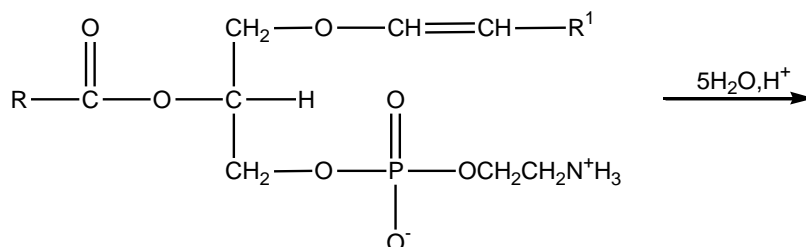
Реакцию гидролиза осуществляют либо воздействием перегретого пара (в промышленности), либо при нагревании с водой в присутствии минеральных кислот или щелочей (омыление). В организме гидролиз происходит под действием ферментов липаз. Некоторые примеры реакций гидролиза приведены ниже.



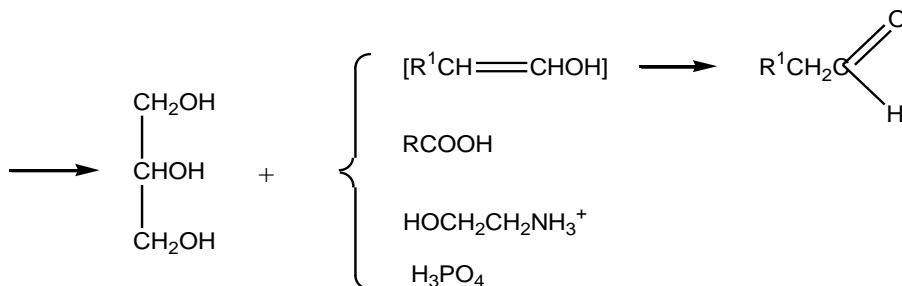


фосфатадилэтаноламин

В плазмалогенах, как и в обычных виниловых эфирах, простая эфирная связь расщепляется в кислой, но не в щелочной среде.

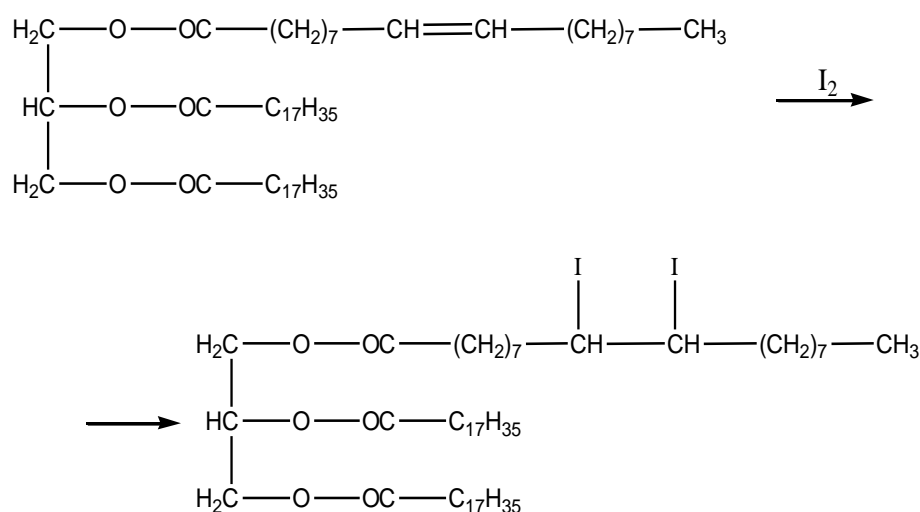


Фосфатидальэтаноламин



Б. Реакция присоединения. Липиды, содержащие в своей структуре остатки ненасыщенных кислот, присоединяют по двойным связям водород, галогены, галогеноводороды, воду в кислой среде. Выше упоминалось о йодном числе – мере ненасыщенности жира или масла. В качестве примера приводится

взаимодействие 1-олеилдистеарилглицерина с йодом (йодное число этого триацилглицерина равно 30).



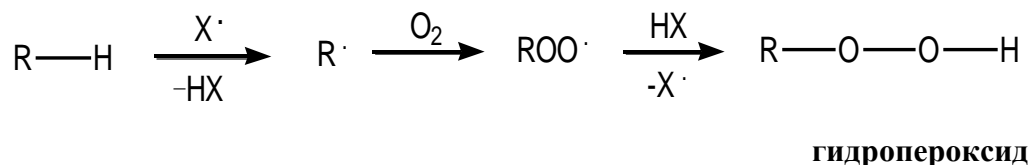
Важный промышленный процесс – каталитическое гидрирование (гидрогенизация) относительно дешевых ненасыщенных растительных масел. В этом случае водород насыщает двойные связи, и жидкие масла превращаются в твердые жиры. Процесс протекает при температуре 160-200°C, давлении 2-15 атм. в присутствии никелевых или платиновых катализаторов.

Искусственное масло (маргарин) представляет собой эмульсию гидрогенизированного растительного масла в молоке с добавками веществ (например, диацетила), придающих маргарину запах и вкус сливочного масла.

В. Реакция окисления. Окислительные процессы с участием липидов и их структурных компонентов достаточно разнообразны. В частности, окисление кислородом воздуха ненасыщенных триацилглицеринов при хранении (автоокисление), сопровожда-

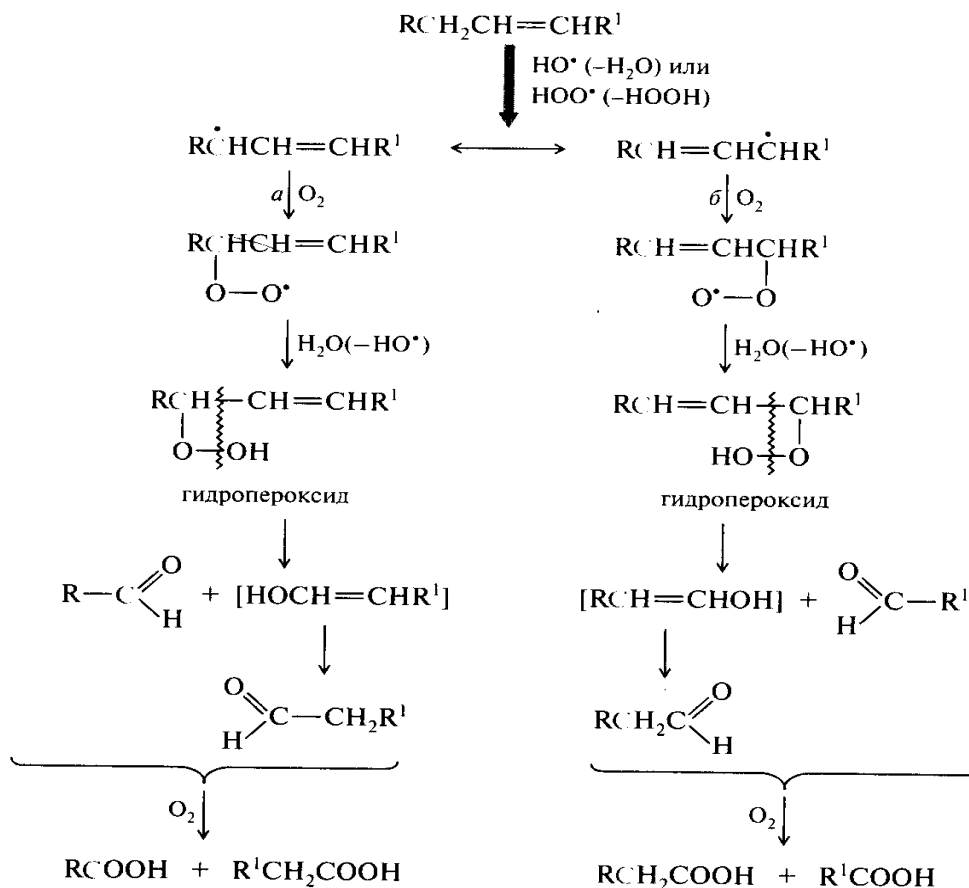
емое гидролизом, является частью процесса, известного как *прогоркание масла*.

Первичными продуктами взаимодействия липидов с молекулярным кислородом, которые удается выделить, являются гидропероксиды, образующиеся за счет цепного свободнорадикального процесса.

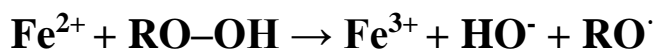
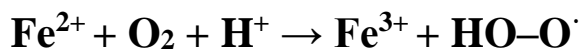


Пероксидное окисление липидов – один из наиболее важных окислительных процессов в организме. Он является основной причиной повреждения клеточных мембран (например, при лучевой болезни). Пероксидное окисление липидов представляет собой типичный свободнорадикальный цепной процесс.

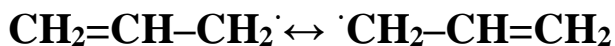
Схема 2.2.5.1. Пероксидное окисление липидов



В организме цепи инициируются радикалами HO^\bullet или HO_2^\bullet , образующимися, например, при окислении иона железа (II) в водной среде кислородом.



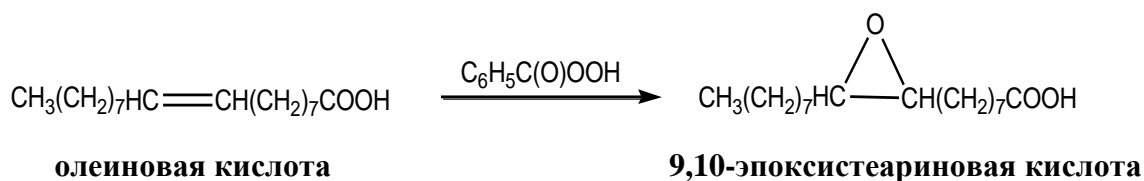
При атаке таким радикалом метиленовой группы липида, соседней с двойной связью, получается новый радикал аллильного типа, стабилизированный за счет участия π -электронов двойной связи:



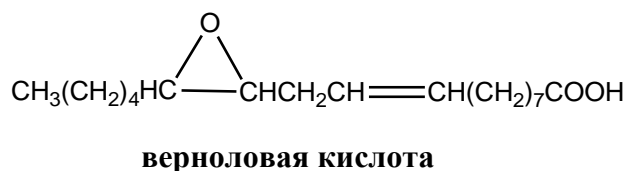
аллильный свободный радикал

Образовавшийся радикал имеет мезомерное строение и может далее подвергаться превращениям по двум направлениям (см. схему 2.2.4.), приводящим к промежуточным гидропероксидам. Гидропероксиды весьма нестабильны и уже при комнатной температуре распадаются с образованием альдегидов, которые далее окисляются в кислоты – конечный продукт реакции. В результате получают в общем случае две монокарбоновые и две дикарбоновые кислоты с более короткими углеродными цепями.

Окисление ненасыщенных жирных кислот пероксикислотами, например, пероксибензойной кислотой, приводит к соответствующим эпоксидам:

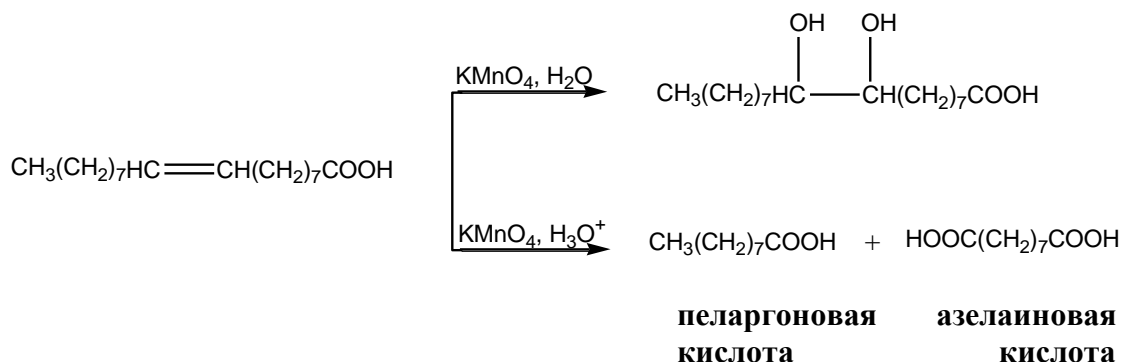


В природе обнаружены некоторые эпоксикислоты. Наиболее известна из них **верноловая кислота**, представляющая собой продукт эпоксидирования линолевой кислоты по двойной связи между С-12 и С-13.



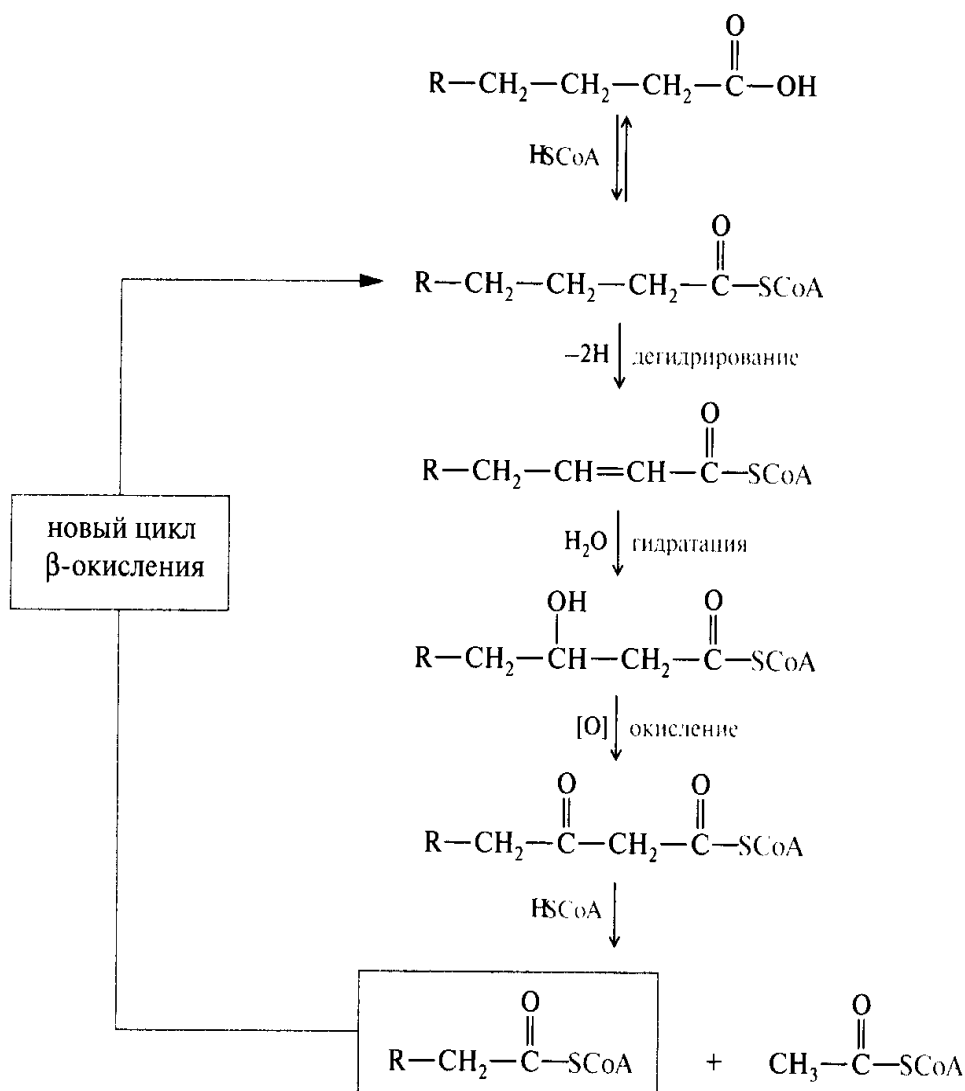
Ненасыщенные кислоты и липиды с остатками ненасыщенных кислот в мягких условиях окисляются водным раствором перманганата калия, образуя гликоли, а в более жестких (с разрывом углерод - углеродных связей) – соответствующие кислоты:

9,10-дигидроксистеариновая кислота



Хотя основным топливом для организма служат углеводы, ферментативное окисление жирных кислот также является существенным источником энергии. Некоторые детали процесса окисления насыщенных кислот, каждая отдельная стадия которого катализируется соответствующим ферментом, представлены на схеме 2.2.5.2. Начальная стадия процесса, в котором кислота участвует в активированной форме, т.е. в виде производного кофермента А, представляет собой α,β -дегидрирование. Последующие стадии – гидратации и затем окисления – приводят к β -кетонокислоте, поэтому весь процесс в целом рассматривается как β -окисление [2].

Схема 2.2.5.2. β-Окисление насыщенных высших жирных кислот в виде производных кофермента А



2.2.6. Функции липидов в организме

Липиды в организме выполняют разнообразные функции.

Структурная функция. Фосфолипиды - фундаментальные структуры всех клеточных мембран, поэтому влияют на их проницаемость, передачу нервных импульсов и на другие функции.

Липиды входят в состав серого и белого (миелин) вещества нервной ткани.

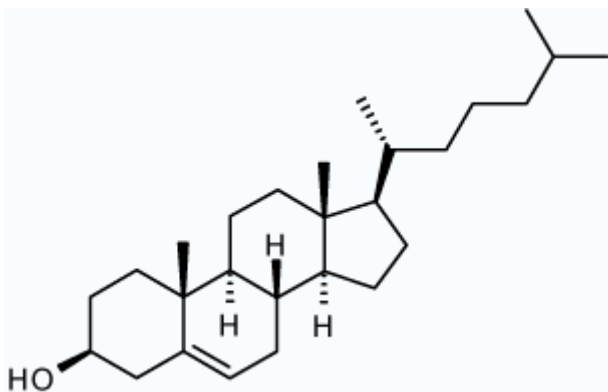
Энергетическая функция. Из всех питательных веществ жиры содержат наибольшее количество энергии. При окислении 1г жира выделяется 9,3 ккал тепла, что в 2 раза больше, чем при окислении 1г углеводов.

Резервная функция. Часть жиров накапливается в клетках жировой ткани - адипоцитах. Отложенный жир может составлять от 10 до 30 % веса тела.

Защитная функция. Жировая ткань фиксирует внутренние органы и сосудисто-нервные пучки. Жир - теплоизолятор, который способствует сохранению тепла, особенно в детском возрасте. Кроме того, защищает тело и органы от механических повреждений.

Регуляторная функция. Некоторые липиды являются предшественниками витаминов, гормонов, в том числе гормонов местного действия - простагландинов, тромбоксанов, лейкотриенов. Активность мембранно-связанных ферментов также зависит от состава мембранных липидов.

2.2.7. Холестерин



Строение молекулы холестерина

Холестерин (синоним: **холестерол**) — природный жирный (липофильный) спирт, содержащийся в клеточных мембранах всех животных организмов. Нерастворим в воде, растворим в жирах и органических растворителях. Около 80 % холестерина вырабатывается самим организмом (печенью, кишечником, почками, надпочечниками, половыми органами), остальные 20 % поступают с пищей. В организме находится 80 % свободного и 20 % связанного холестерина. Холестерин обеспечивает стабильность клеточных мембран в широком интервале температур. Он необходим для выработки витамина D, выработки надпочечниками различных стероидных гормонов, включая кортизол, кортизон, альдостерон, женских половых гормонов эстрогенов и прогестерона, мужского полового гормона тестостерона, а по последним данным — играет важную роль в деятельности синапсов головного мозга и иммунной системы, включая защиту от рака.

История открытия

В 1769 году Пулетье де ла Саль получил из желчных камней плотное белое вещество («жировоск»), обладавшее свойствами жиров. В чистом виде холестерин был выделен химиком, членом национального Конвента и министром просвещения Антуан Фуркруа в 1789 году. В 1815 году Мишель Шеврёль, также вы-

деливший это соединение, неудачно окрестил его холестерином («холе» — желчь, «стерин» — жирный). В 1859 году Марселен Бертло доказал, что холестерин принадлежит к классу спиртов. Это обязывало иметь в химическом названии вещества суффикс «-ол», поэтому в 1900 году французы переименовали холестерин в «холестерол». В ряде языков (русском, немецком, венгерском и др.) сохранилось старое название — холестерин.

Биологическая роль

Поскольку холестерин плохо растворим в воде, в чистом виде он не может доставляться к тканям организма при помощи основанной на воде крови. Вместо этого холестерин в крови находится в виде хорошо растворимых комплексных соединений с особыми белками-транспортёрами, так называемыми аполипопротеинами. Такие комплексные соединения называются липопротеинами.

Существует несколько видов аполипротеинов, различающихся молекулярной массой, степенью сродства к холестерину и степенью растворимости комплексного соединения с холестерином (склонностью к выпадению кристаллов холестерина в осадок и к формированию атеросклеротических бляшек). Различают следующие группы: высокомолекулярные (HDL, ЛПВП, липопротеиды высокой плотности) и низкомолекулярные (LDL, ЛПНП, липопротеиды низкой плотности), а также очень низкомолекулярные (VLDL, ЛПОНП, липопротеиды очень низкой плотности) и хиломикрон.

К периферийным тканям холестерин транспортируется хиломикроном, ЛПОНП и ЛПНП. К печени, откуда затем холестерин удаляется из организма, его транспортируют аполипротеины группы ЛПВП.

Уровень холестерина

Исследования установили зависимость между содержанием различных групп липопротеинов и здоровьем человека. Большое количество ЛПНП сильно коррелирует с атеросклеротическими нарушениями в организме. По этой причине такие липопротеины

часто называют «плохими». Низкомолекулярные липопротеиды малорастворимы и склонны к выделению в осадок кристаллов холестерина и к формированию атеросклеротических бляшек в сосудах, тем самым повышая риск инфаркта или ишемического инсульта, а также других сердечно-сосудистых осложнений.

С другой стороны, большое содержание ЛПВП в крови характерно для здорового организма, поэтому часто эти липопротеины называют «хорошими». Высокомолекулярные липопротеиды хорошо растворимы и не склонны к выделению холестерина в осадок, и тем самым защищают сосуды от атеросклеротических изменений (то есть не являются атерогенными).

Уровень холестерина в крови измеряется либо в ммоль/л (миллимоль на литр, российские единицы) либо в мг/дл (миллиграмм на децилитр, американские единицы). Идеально, когда уровень «плохих» низкомолекулярных липопротеидов ниже 100 мг/дл (для лиц с высоким риском сердечно-сосудистых заболеваний — ниже 70 мг/л). Такой уровень, однако, у взрослых достигается редко. Если уровень низкомолекулярных липопротеидов ниже 160 мг/дл, рекомендуется использовать диету для снижения его ниже 130 мг/дл. Если этот уровень выше 190 мг/дл или упорно держится выше 160 мг/дл, рекомендуется взвесить возможность лекарственной терапии. Для лиц с высоким риском сердечно-сосудистых заболеваний эти цифры могут снижаться. Процент «хороших» высокомолекулярных липопротеидов в общем уровне холестерин-связывающих липопротеидов чем выше, тем лучше. Хорошим показателем считается, если он гораздо выше 1/5 от общего уровня холестерин-связывающих липопротеидов.

К факторам, повышающим уровень «плохого» холестерина, относятся курение, избыточный вес или ожирение, переедание, гиподинамия или недостаточная физическая активность, употребление в пищу продуктов с высоким содержанием холестерина и насыщенных животных жиров (в частности, жирное мясо, сало), углеводов (особенно сладостей и кондитерских изделий), недостаточным содержанием в пище клетчатки и пектинов, липотропных факторов, полиненасыщенных жирных кислот, микроэлементов и витаминов, злоупотребление алкогольными напит-

ками, а также некоторые эндокринные нарушения — сахарный диабет, гиперсекреция инсулина, гиперсекреция гормонов коры надпочечников, недостаточность гормонов щитовидной железы, половых гормонов.

Повышенный уровень «плохого» холестерина также может наблюдаться при некоторых заболеваниях печени и почек, сопровождающихся нарушением биосинтеза «правильных» липопротеидов в этих органах. Он может также быть наследственным, генетически обусловленным при некоторых формах так называемых «семейных дислипидемиях». В этих случаях больным, как правило, нужна специальная лекарственная терапия.

К факторам, снижающим уровень «плохого» холестерина, относятся физкультура, спорт и вообще регулярная физическая активность, отказ от курения и употребления избыточных количеств алкоголя, еда, содержащая мало насыщенных животных жиров и легкоусвояемых углеводов и богатая клетчаткой, полиненасыщенными жирными кислотами, липотропными факторами (метионином, холином, лецитином), витаминами и микроэлементами.

Холестерин также является основным компонентом большинства камней в желчном пузыре.

Холестерин и атеросклероз

Нарушения липидного обмена считаются одним из наиболее важных факторов развития атеросклероза. К атерогенным нарушениям липидного обмена относятся:

- Повышение уровня общего холестерина крови
- Повышение уровня триглицеридов и липопротеинов низкой плотности (ЛНП)
- Снижение уровня липопротеинов высокой плотности (ЛВП).

Связь повышенного уровня холестерина и атеросклероза неоднозначна: с одной стороны увеличение содержания холестерина в

плазме крови считается бесспорным фактором риска атеросклероза, с другой стороны атеросклероз часто развивается у людей с нормальным уровнем холестерина. В действительности высокий уровень холестерина является лишь одним из многочисленных факторов риска атеросклероза (ожирение, курение, диабет, гипертония). Наличие этих факторов у людей с нормальным уровнем холестерина потенцирует негативное влияние свободного холестерина на стенки сосудов и тем самым приводит к образованию атеросклероза при более низких концентрациях холестерина в крови.

Содержание в пище

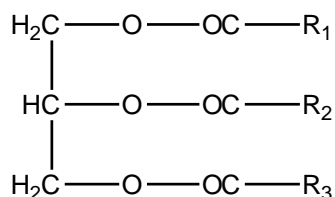
Содержание холестерина в мясных и рыбных продуктах

Продукт	Холестерин (мг/100 г)
<u>Мозги</u>	6000
<u>Свинина отбивная</u>	1200
<u>Утка</u>	760
<u>Говяжья печень</u>	600
<u>Почки</u>	400
<u>Устрицы</u>	325
<u>Телячья печень</u>	300
<u>Раки</u>	200
<u>Крабы и креветки</u>	150
<u>Говядина</u>	110
<u>Индейка</u>	80
<u>Телятина</u>	80
<u>Цыплёнок</u>	80

2.3. Жиры

2.3.1. Состав и строение жиров

Жирами называют смеси сложных эфиров, образованных глицерином и высшими жирными кислотами



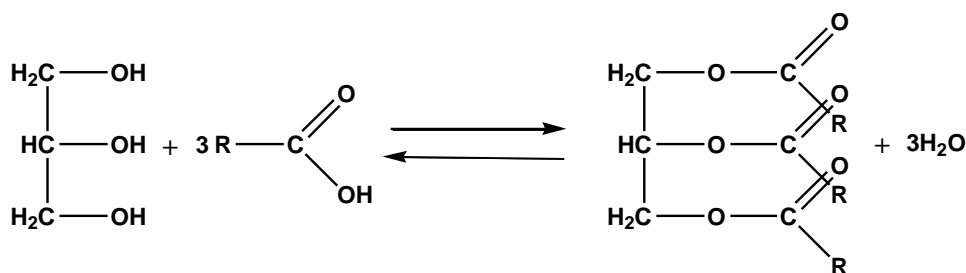
где R_1 , R_2 и R_3 – углеводородные радикалы высших жирных кислот (в большинстве случаев одинаковые) [4].

Путь познания химической природы жиров был непрост. Люди начали использовать жиры в повседневной жизни гораздо раньше, чем задумались об их химическом строении. Животные и растительные жиры являются одним из основных компонентов пищи, их использовали в качестве смазки, косметического средства, топлива для освещения улиц и жилищ.

В 1779г. шведский химик К. Шееле, нагревая оливковое масло с кислотой, получил вязкую желтоватую жидкость, сладкую на вкус. Новое вещество было названо глицерином. Вскоре выяснилось, что глицерин входит в состав всех жиров [6].

Состав жиров установил в 1811г. французский ученый Шеврель, нагревая жир с водой в щелочной среде[7].

Французский химик М. Бертло в 1854г. осуществил обратную реакцию и впервые синтезировал жир:



В состав жиров входят жирные кислоты. Жирные кислоты - это молекулы, основу которых составляет длинная цепь, состоящая из атомов углерода и водорода. У некоторых жирных кислот атомы углерода прочно соединены между собой. Такие жирные кислоты называются *насыщенными*. Среди насыщенных жирных кислот, входящих в состав жиров наиболее важные это – пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. У *ненасыщенных* жирных кислот некоторые стоящие рядом атомы углерода соединены нестойкой, легко разрывающейся двойной связью. Среди ненасыщенных жирных кислот наиболее важны олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, и арахидоновая $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{COOH}$, так как они практически не синтезируются в организме.

2.3.2. Физические свойства

Жиры (триглицериды) – вязкие жидкости (если в состав входят остатки непредельных кислот) или твердые вещества (если в состав входят остатки предельных кислот), легче воды; в воде не

растворяются, но растворяются в органических растворителях (диэтиловом и петролейном эфире, бензине, бензоле и др.).

2.3.3. Классификация

Чем больше в жирах содержится ненасыщенных кислот, тем ниже температура плавления жиров.

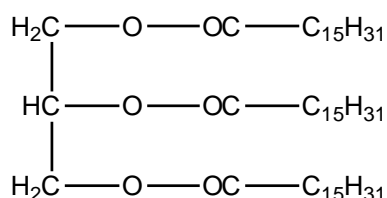
Агрегатное состояние жиров	Различия в химическом строении	Происхождение жиров	Исключения
Твердые жиры	Содержат остатки насыщенных ВКК	Животные жиры (говяжий, свиной и т. д.)	Рыбий жир (жидк.)
Смешанные жиры	Содержат остатки насыщенных и ненасыщенных ВКК		
Жидкие жиры (масла)	Содержат остатки ненасыщенных ВКК	Растительные жиры (подсолнечное, оливковое масло и др.)	Кокосовое масло (тверд.)

2.3.4. Номенклатура

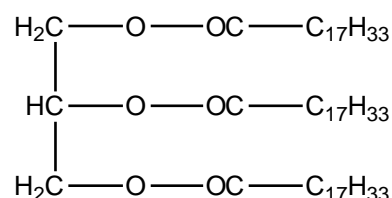
Существуют различные способы составления названий жиров. Согласно тривиальной номенклатуре, глицериды называют, добавляя окончание *-ин* к названию кислоты и приставку, показывающую, сколько гидроксильных групп в молекуле глицерина проэтерифицировано. Например, *тристеарин* – это жир, пред-

ставляющий собой сложный эфир, молекула которого состоит из остатка глицерина и трех остатков стеариновой кислоты.

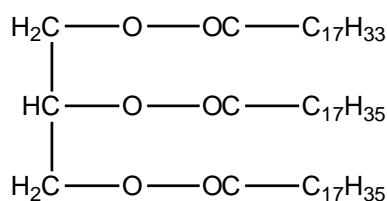
Рассмотрим номенклатуру жиров на некоторых примерах:



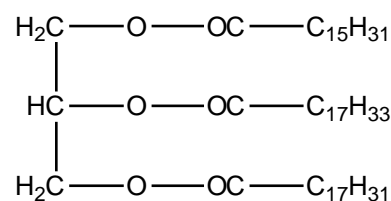
Эфир глицерина и пальмитиновой кислоты; трипальмитат глицерина; трипальмитин



Эфир глицерина и олеиновой кислоты; триолеат глицерина; триолеин



Эфир глицерина, олеиновой и стеариновой кислот; олеодистеарат глицерина; олеодистеарин



Эфир глицерина и пальмитиновой, олеиновой и линолевой кислот; пальмитоолеолинолеин

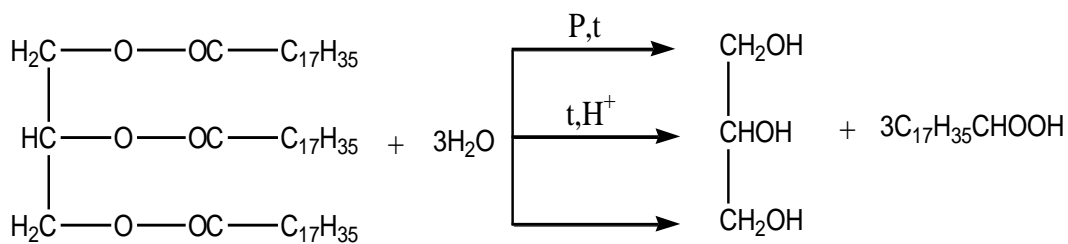
2.3.5. Химические свойства

А. Гидролиз

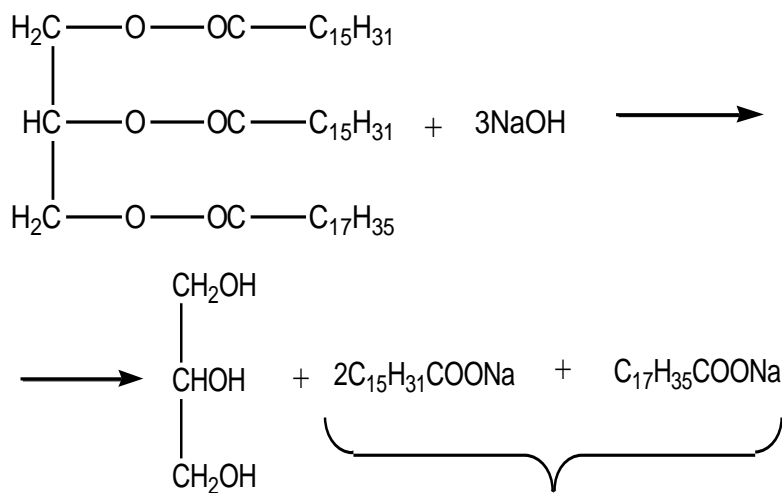
В зависимости от условий гидролиз бывает:

- *водный* (без катализатора, при высоких t° и P);
- *кислотный* (в присутствии кислоты в качестве катализатора);
- *ферментативный* (происходит в живых организмах);
- *щелочной* (под действием щелочей).

Например:



тристеарин

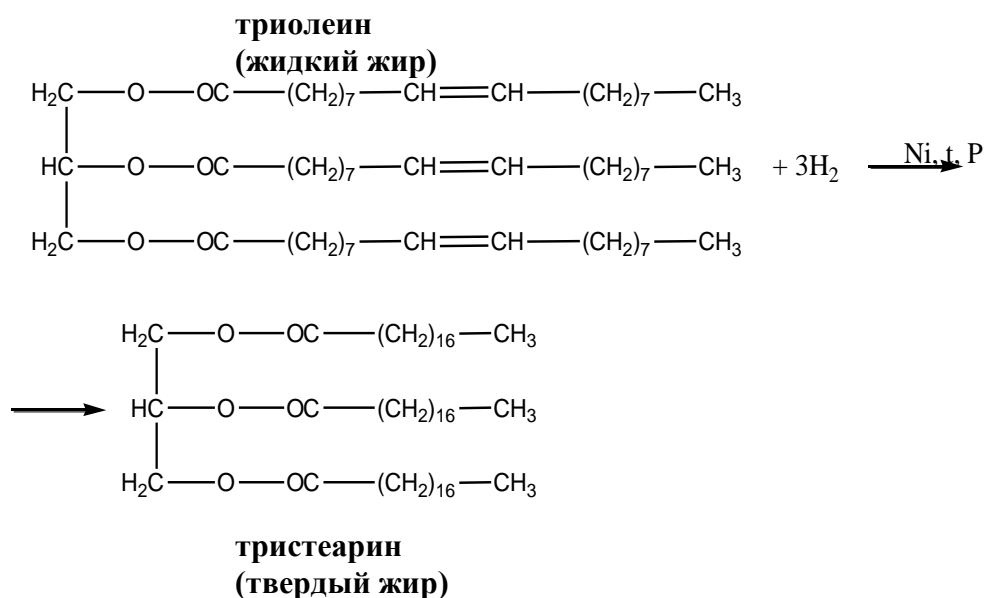


мыла

Мыла – натриевые или калиевые соли высших карбоновых кислот. Находят широкое практическое применение. Натриевые соли являются основным компонентом твердого мыла, калиевые соли – жидкие мыла. Их моющее действие заключается в эмульгировании жиров и масел и суспендировании мельчайших твердых частичек грязи. Лучше всего удаляют загрязнения растворимые в воде мыла (обычно натриевые и калиевые соли высших жирных кислот), которые составляют основу туалетного, хозяйственного и технического мыла. Мыла применяются также для стабилизации эмульсий, синтетических латексов, пен, в качестве присадок, структурирующих добавок и т. п.[3]

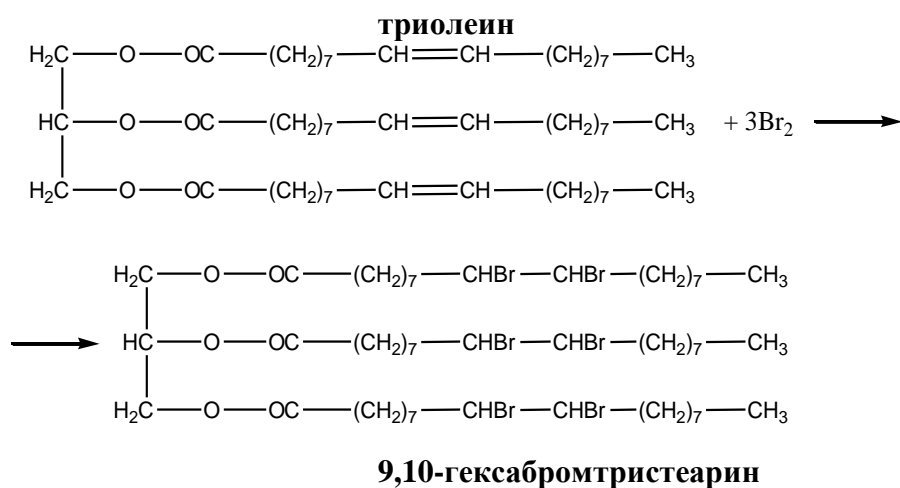
Б. Реакция присоединения (для жидких ненасыщенных жиров)

Б.1. Присоединение водорода (гидрирование):



Гидрированный жир используется в производстве маргарина.

Б.2. Присоединение галогенов:



Бромная вода в результате этой реакции обесцвечивается.

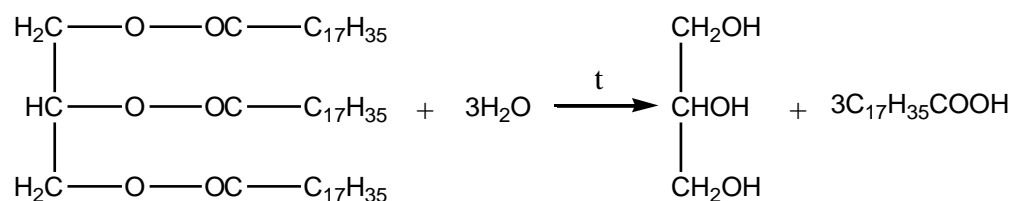
В. Реакции окисления и полимеризации (для жидких ненасыщенных жиров)

Жиры, содержащие остатки непредельных кислот (высыхающие масла), под действием кислорода воздуха окисляются и полимеризуются [7]. Соответствующие реакции были рассмотрены в разделе 2.2.4. Свойства липидов и их структурных компонентов (реакции окисления).

Г. Прогоркание

Любая хозяйка знает, что при длительном хранении жиры приобретают неприятный вкус и запах, т. е. происходит прогоркание жиров. Этот процесс протекает под воздействием света, кислорода воздуха и влаги. При этом происходит окисление и гидролиз жиров. Гидролиз идет в присутствии воды, содержащейся в жире, и под влиянием особых микроорганизмов, присутствующих в воздухе. Кислород тоже оказывает свое влияние. Он способствует образованию неустойчивых соединений, которые затем разлагаются с выделением альдегидов и карбоновых кислот с короткими радикалами. При этом часто образуется масляная кислота, которая, как известно, неприятно пахнет [1].

Гидролиз:



2.3.6. Функции жиров в организме

1. Энергетическая (при полном расщеплении 1 жира до освобождается 38,9 кДж энергии).
2. Структурная (жиры - важный компонент каждой клетки).
3. Защитная (жиры накапливаются в подкожных тканях и тканях, окружающих внутренние органы) [7].

2.3.7. Применение

Важнейшее значение жиров состоит в использовании их в качестве пищевых продуктов. Среди основных пищевых продуктов: белков, жиров и углеводов – жиры обладают наибольшим запасом энергии.

Наиболее ценные пищевые жиры (сало, коровье масло) представляют собой твердые вещества. Из твердых жиров получают наиболее ценные сорта мыла. Поэтому перед химиками возник вопрос: нельзя ли жидкие жиры превратить в более ценные твердые жиры? Эта задача, в конечном счете, сводилась к превращению непредельных кислот, преобладающих в жидких жирах, в кислоты предельного ряда, входящие в состав твердых жиров.

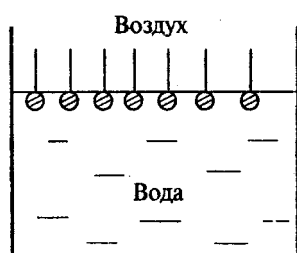
Такая задача была успешно разрешена путем гидрогенизации (гидрирования) жидких жиров.

Гидрогенизацию обычно ведут при температуре 175-190°C и небольшом избыточном давлении, в присутствии никеля в качестве катализатора.

Углеводородный (УВ) радикал обладает поверхностной активностью в отношении неполярной фазы (газ, углеводородная жидкость, жир, неполярная поверхность твердого тела) и вытесняется из полярной среды. В водном растворе ПАВ на границе с воздухом образуется адсорбционный слой с УВ радикалами, ориентированными в сторону воздуха. Концентрация ПАВ в этом слое выше, чем в объеме жидкости, поэтому ПАВ снижают поверхностное натяжение воды на границе с воздухом.

Распределение молекул ПАВ на поверхности воды показано схематически на рис. 2.5.

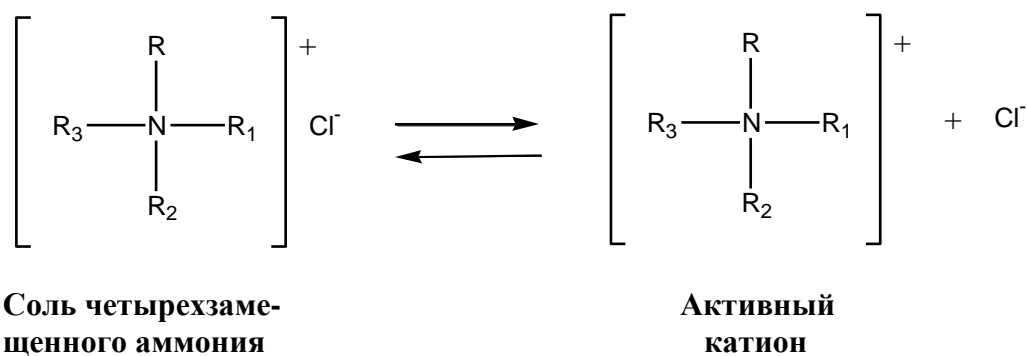
Рис. 2.5. Ориентация молекул ПАВ на границе вода – воздух



Уменьшение поверхностного натяжения воды увеличивает ее смачивающую способность и моющее действие.

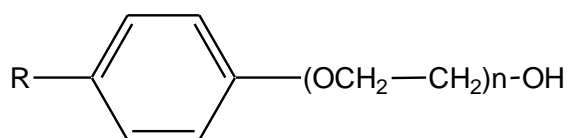
По характеру гидрофильных и гидрофобных групп ПАВ можно разделить на 3 группы: **анионоактивные** (анионные), **катионоактивные** (катионные), **неионогенные**.

В катионных ПАВ поверхностную активность в водных растворах обеспечивают большие органические катионы. К катионным ПАВ относятся аминосоединения, аммониевые, сульфониевые и фосфониевые соединения. Наиболее известными являются соли четырехзамещенного аммония, диссоциирующие в водных растворах следующим образом:



где R – углеводородный радикал, содержащий 12 – 18 углеродных атомов, а R₁, R₂, R₃ – короткие радикалы (–CH₃, –C₂H₅).

Неионогенные ПАВ в водных растворах не диссоциируют на ионы. Такими веществами могут быть, например, соединения типа:

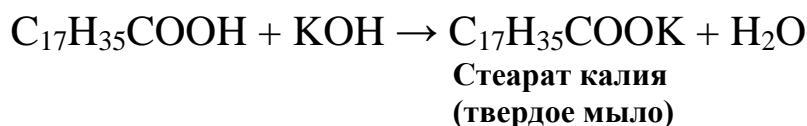
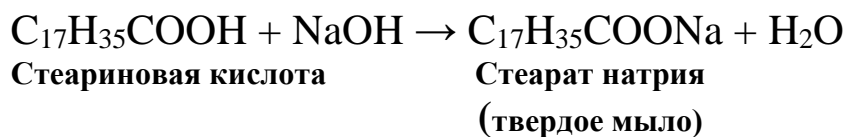


Наиболее часто используемые в промышленности и в быту являются анионоактивные ПАВ. В водных растворах этих ПАВ носителем поверхностно-активных свойств являются длинноцепочечные анионы. Катионы влияют лишь на растворимость этих веществ.

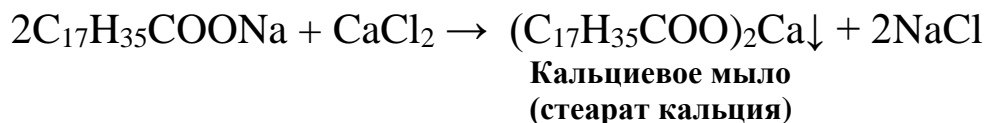
К анионоактивным ПАВ относятся, в частности, давно используемые в качестве моющих средств мыла.

Мыла – это соли высших жирных кислот (C₁₀ – C₁₈). Мыла делятся на растворимые в воде (например, калиевые, аммониевые) и нерастворимые в воде (металлические мыла – соли Ca, Mg, Ba, Pb, Ni, Mn, Al и др.). Растворимость мыл в воде зависит от характера катиона: NH₄⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺.

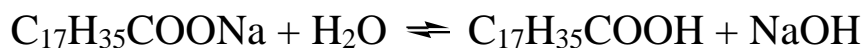
Жидкие калиевые мыла и твердые натриевые мыла получают растворением высших алифатических кислот в водных растворах едких щелочей:



Моющее действие (т. е. способность моющих средств и их растворов удалять с отмываемых поверхностей прилипшие частицы грязи и переводить их в подвешенное состояние в виде эмульсий и суспензий) мыла в жесткой воде сильно падает вследствие образования нерастворимых кальциевых и магниевых солей:



Растворение мыла в воде сопровождается частичным гидролизом с образованием высшей кислоты и щелочи, которая оказывает вредное действие на многие ткани:



Синтетические моющие средства (СМС) – детергенты – не обладают отмеченными недостатками, характеризуются более высокой моющей способностью, доступностью сырья для их производства. Основой СМС являются синтетические ПАВ. Это могут быть и катионоактивные, и неионогенные ПАВ. Однако

главным компонентом большинства СМС являются анионоактивные синтетические ПАВ. Рассмотрим важнейшие из них.

Алкилсульфонаты RSO_3Na обладают высокой эмульгирующей и смачивающей способностью.

Алкиларилсульфонаты химически устойчивы, сравнительно дешевы и эффективны.

Алкилсульфаты $\text{R-O-SO}_2\text{-ONa}$ дают обильную пену.

СМС очень медленно разлагаются, вредные результаты их воздействия на природу и живые организмы непредсказуемы. Перевод ПАВ в пену, адсорбция активным углем, нейтрализация катионактивными веществами недостаточно эффективны и очень дороги. Поэтому предпочтительна очистка сточных вод от ПАВ в отстойниках и в естественных условиях (в водоемах) путем биологического окисления под действием гетеротрофных бактерий, которые входят в состав активного ила. Процесс идет до превращения органических веществ в углекислый газ и воду. При биохимической очистке окисление ведется в присутствии ферментов. Микробиологический метод основан на использовании высокоактивных культур микроорганизмов. Получены штаммы бактерий, разрушающих алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензосульффонаты и др.[7]

2.5. Клеточные мембраны

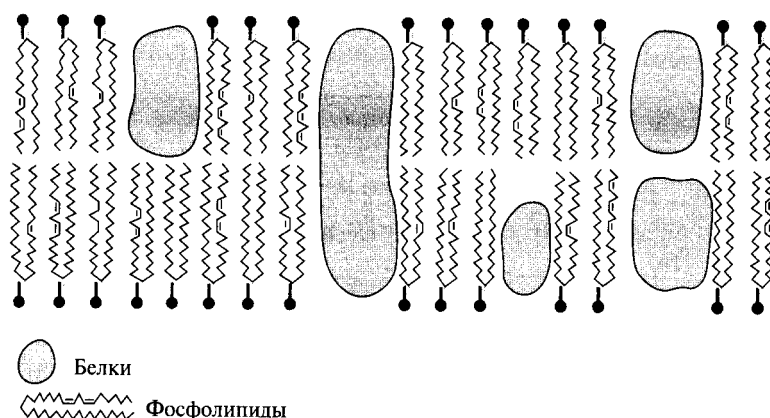
Биохимики называют все жиры липидами, липиды растительного происхождения принято называть маслами, животного -

жирами. К классу липидов, кроме растительных масел и животных жиров, относят и такие вещества, как воск, спермацет, ланолин, которые, для отличия, называют *липоидами*. Человек издревле любит липиды, возделывает масличные растения, ценит и умеет использовать животные жиры. В растениях липиды содержатся во всех тканях, но больше всего их в семенах и плодах. Они выполняют, по крайней мере, две важнейшие функции: существуют в форме запасного жира и в форме структурных компонентов клеток - из липидов и соединений липидов с белками (липопротеидов) построены все поверхности клеток - мембранные слои, а также все поверхности внутриклеточных образований - митохондрий, ядер и других. Это "кожа" клетки и ее органов. Мембраны постоянно обновляются, поэтому при длительном голодании организма у него может не остаться липидного ресурса для восстановления мембран, тогда клеточное содержимое "выливается" в межклеточную среду. Возникают голодные отеки. Страшная картина голодных отеков хорошо знакома России. Семена 90% видов растений на Земле содержат жиры в качестве концентрированного энергетического и строительного резерва для жизнедеятельности. В семядолях зимующих семян жиры позволяют сохранить зародыш, а у деревьев умеренного пояса запасной крахмал древесины осенью превращается в жир, повышая морозостойкость ствола. Внешнее покрытие плодов и листьев растений - кутикула - состоит из кутина, в состав которого входят жирные кислоты и слой воска. И кутин, и воск гидрофобны (от греч. *hydor* - вода и *phobos* - страх, ужас) - они отталкива-

ют молекулу воды, и поэтому кутикула малопроницаема для воды. Это очень важно для растений, ведь если бы кутикула была водопроницаема, дожди вымывали бы из растений накопленные питательные вещества.

В одной из моделей клеточная мембрана рассматривается как липидный бислой. В таком бислое углеводородные хвосты липидов за счет гидрофобных взаимодействий удерживаются друг возле друга в вытянутом состоянии во внутренней полости, образуя двойной углеводородный слой. Полярные группы липидов располагаются на внешней поверхности бислоя.

Рис. 2.5. Строение клеточной мембраны



Дополнением рассмотренной модели является жидкостно – мозаичная модель мембраны, предполагающая, что мембранные белки встроены в жидкую липидную бислойную основу таким образом, что их гидрофобные участки погружены во внутреннюю полость мембраны, а ионизированные остатки аминокислот находятся на ее поверхности.

2.6. Метаболизм липидов (жиров)

Все процессы жирового обмена в организме можно разделить на три группы:

- расщепление и всасывание жиров в желудочно-кишечном тракте;
- превращение всосавшихся продуктов в тканях организма;
- выделение продуктов обмена жиров;

Образовавшиеся из нейтрального жира жирные кислоты в слизистой кишечника превращаются в триглицериды и фосфолипиды, которые путешествуют по лимфе и крови в виде мелких капелек. Так они попадают в клетки, где и идет их основное биохимическое превращение: фосфолипиды участвуют в построение всех мембран клеток, триглицериды идут в цикл β -окисления, когда отдав энергию превращаются через промежуточные стадии в H_2O и CO_2 . Также именно из жиров образуются кетоновые тела (типа ацетона).

Жиры почти полностью утилизируются в организме. Из поступающих с пищей жирных кислот выделяется только 5%. В испражнениях и моче в норме находят лишь следы жирных кислот и кетоновых тел.

Переваривание и всасывание жиров.

Переваривание жиров - ферментативный гидролиз, который происходит в двенадцатиперстной кишке и тонком кишечнике под влиянием ферментов, содержащихся в соке поджелудочной железы и соке кишечных желез. Желчь необходима для перева-

ривания жиров, так как она содержит детергенты (желчные кислоты), которые эмульгируют жиры, облегчая доступ к ним ферментов. Продукты пищеварительного гидролиза - глицерин и жирные кислоты (в комплексе с желчными кислотами), из полости кишечника поступают в клетки его слизистой. В клетках слизистой кишечника из продуктов гидролиза вновь ресинтезируется жир и образуются особые частицы - хиломикроны, которые поступают в лимфу. Откуда они, пройдя сквозь лимфатические сосуды, через грудной лимфатический проток попадают в кровь. Только небольшая часть образовавшихся при гидролизе жирных кислот с относительно короткой углеродной цепочкой (в основном, это продукты гидролиза жиров молока) могут всасываться и поступать в кровь воротной вены, а оттуда - в печень.

Роль печени в обмене жиров.

Печень играет очень важную роль в процессах мобилизации, переработке и биосинтезе жиров. Из пищеварительного тракта только жирные кислоты с короткой цепью (в комплексе с желчными кислотами) поступают в печень с кровью по воротной вене. Эти жирные кислоты окисляются при участии ферментных систем печени и не участвуют в процессах биосинтеза жиров. У взрослых людей они, по-видимому, не играют особой роли в обмене веществ. Исключение составляют дети, в пищевом рационе которых преобладают жиры молока. Остальные липиды поступают в печень с кровью, притекающей по печеночной артерии в составе комплексов - хиломикронов или липопротеидов. В пече-

ни, как и в других тканях, идут процессы окисления жирных кислот. Несмотря на свои важные функции, жиры - это заменяемые вещества, так как в организме жирные кислоты, кроме нескольких незаменимых ненасыщенных, синтезируются заново. Суммарный процесс синтеза жирных кислот называется липогенез, и печень занимает одно из первых мест среди других органов по интенсивности этого процесса. В печени идут ферментативные процессы превращения холестерина и фосфолипидов. Биосинтез фосфолипидов в печени обеспечивает обновление структурных компонентов ее клеточных мембран. Другие фосфолипиды, синтезированные в печени, поступают в кровь и становятся достоянием тканей.

3. Сборник заданий

А. Изомерия и классификация жирных кислот (ЖК), входящих в состав жиров.

В настоящее время в природе обнаружено более 200 ЖК. Однако широкое распространение имеют не более 20. Ниже будут приведены ряды ЖК, которые нужно классифицировать по следующим признакам:

- 1. **Насыщенные ЖК** – содержат линейные углеводородные цепи, отсутствуют двойные связи.*
- 2. **Моноеновые ЖК** – четное число атомов углерода и наличие одной двойной связи.*
- 3. **Полиеновые ЖК** – линейные углеводородные цепи, четное число атомов углерода, 2 и более двойных связей.*

Те кислоты, которые не подходят ни к одной из этих классификаций, отнесите к особенной группе. Укажите структурные (планарные) формулы кислот, а моноеновые кислоты представьте в виде цис – изомеров.

А – 1: лауриновая, пальмитоолеиновая, линолевая.

А – 2: миристиновая, олеиновая, линоленовая.

А – 3: пальмитиновая, эруковая, дигомо-γ-линоленовая.

А – 4: стеариновая, нервоновая, клупанодоновая.

А – 5: арахидиновая, туберкулостеариновая, арахидононовая.

А – 6: бегеновая, лактобациловая, цереброноновая.

А – 7: клупанодоновая, пальмитоолеиновая, стеариновая,

А – 8: эруковая, олеиновая, нервоновая.

А – 9: туберкулостеариновая, лактобациловая, цереброноновая.

А – 10: миристиновая, линолевая, дигомо-γ-линоленовая.

А – 11: цереброноновая, лигноцеринавая, пальмитиновая.

A – 12: пальмитиновая, стеариновая, арахиновая.

A – 13: линолевая, линоленовая, лигноцериновая.

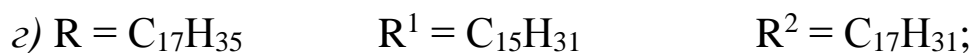
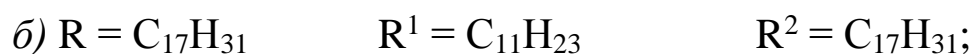
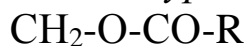
A – 14: туберкулостеариновая, стеариновая, эруковая.

A – 15: клупанодоновая, лактобациловая, миристиновая.

Б. Номенклатура жиров.

Б – 1:

Подставив соответствующие радикалы в исходную формулу соединения, назовите жиры согласно систематической номенклатуре, а в скобках укажите их тривиальное название.



Б – 2:

В результате реакции Бертелло (этерификации) на образование 1 моль жира расходуется 1 моль глицерина и соответствующее число моль приведенных ниже карбоновых кислот. Укажите в каждом случае формулу жира.



в) $3 \text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$;

г) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} + 2 \text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$;

д) $2 \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH} + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$;

е) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH} + 2 \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$;

ж) $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{COOH} + \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH} + \text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$.

Б – 3:

В результате щелочного гидролиза образуется 1 моль глицерина и приведенные ниже соли высших карбоновых кислот. Напишите структурную формулу исходного жира и назовите его.

а) 1 моль стеарата натрия и 2 моль пальмитата натрия;

б) 3 моль миридата натрия;

в) 1 моль лаурината калия и 2 моль арахината калия;

г) 1 моль лаурината натрия, 1 моль миридата натрия и 1 моль стеарата натрия;

д) 3 моль олеината натрия;

е) 2 моль миридата натрия и 1 моль линолената натрия;

ж) 1 моль линолената натрия, 1 моль стеарата натрия и 1 моль пальмитата натрия;

Б – 4:

В результате кислотного гидролиза образуется 1 моль глицерина и приведенные ниже карбоновые кислоты. Напишите структурную формулу исходного жира и назовите его.

а) 3 моль лауриновой кислоты;

б) 2 моль линоленовой кислоты и 1 моль пальмитиновой кислоты;

в) 1 моль миристиновой кислоты и 2 моль олеиновой кислоты;

г) 1 моль арахидиновой кислоты, 1 моль лауриновой кислоты и 1 моль нервоновой кислоты;

д) 2 моль эруковой кислоты и 1 моль стеариновой кислоты;

е) 1 моль нервоновой кислоты, 1 моль эруковой кислоты и 1 моль стеариновой кислоты;

ж) 3 моль клупанодоновой кислоты.

В. Способы получения и химические свойства.

В – 1:

Синтезируйте жиры с помощью реакции этерификации глицерина и высшей карбоновой кислоты:

а) пальмитиновой;

б) линоленовой;

в) арахидиновой;

г) бегеновой;

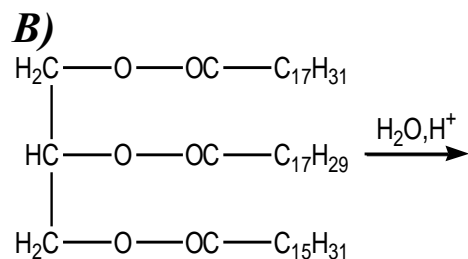
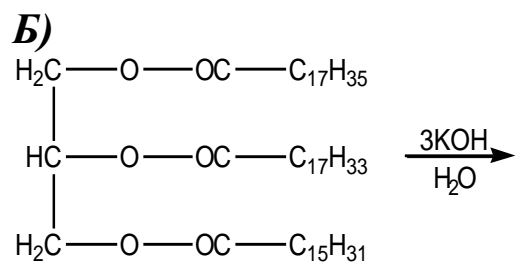
д) дигомо – γ – линоленовой;

е) миристиновой;

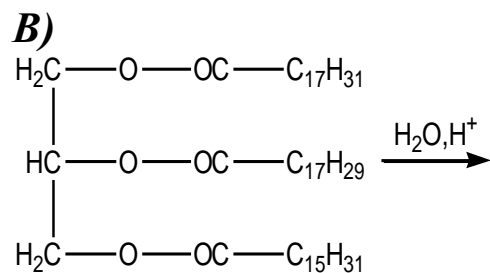
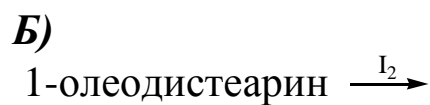
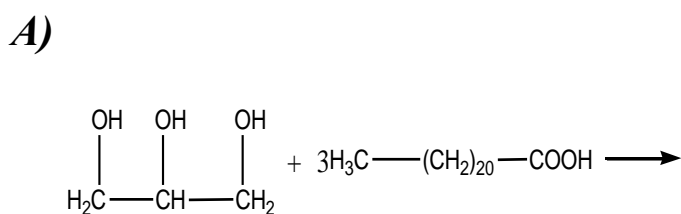
ж) лауриновой;

В – 2:

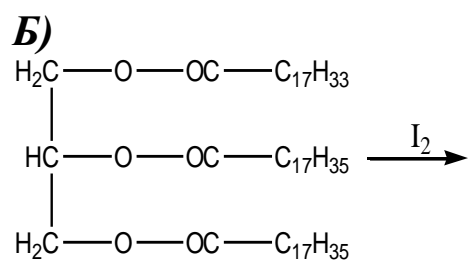
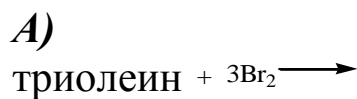
Какие соединения образуются при гидрировании жиров избытком водорода на никелевом катализаторе:



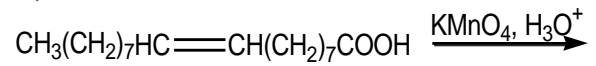
б) 1) гидролиз;
2) этерификация;



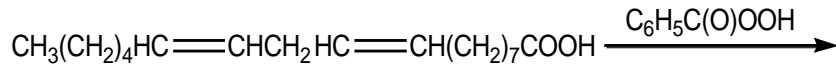
в) 1) галогенирование;
2) окисление;



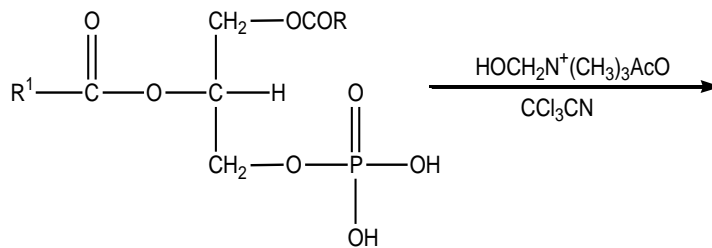
B)



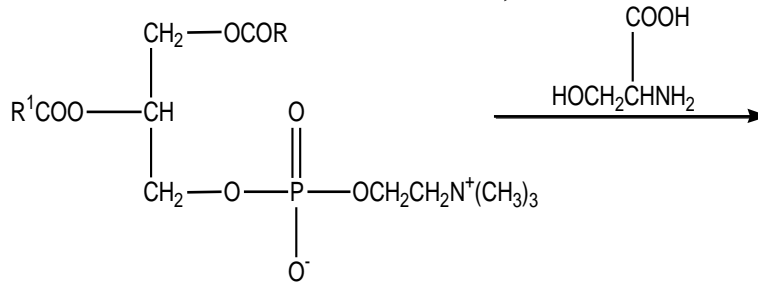
- з) 1) трансфосфатидилирование;
2) этерификация; **A)**



B)



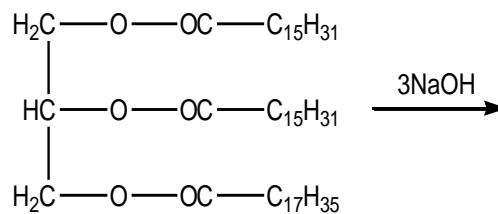
B)

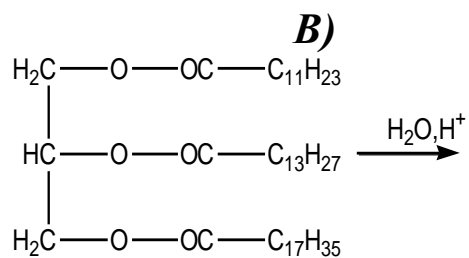
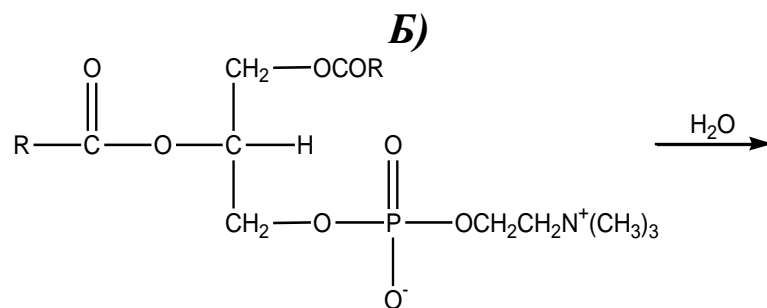


- д) 1) омыление;

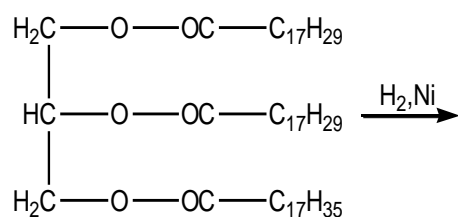
- 2) гидролиз;

A)

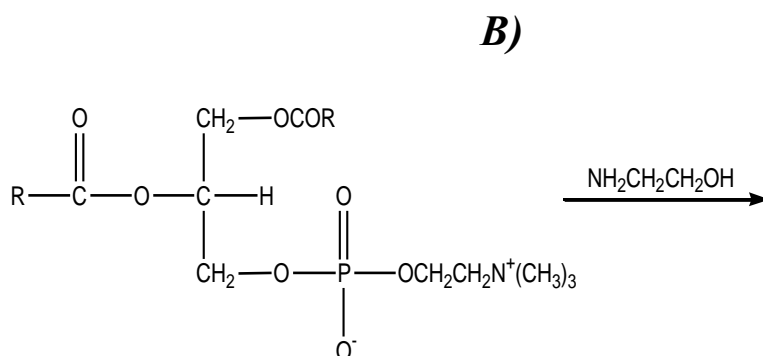




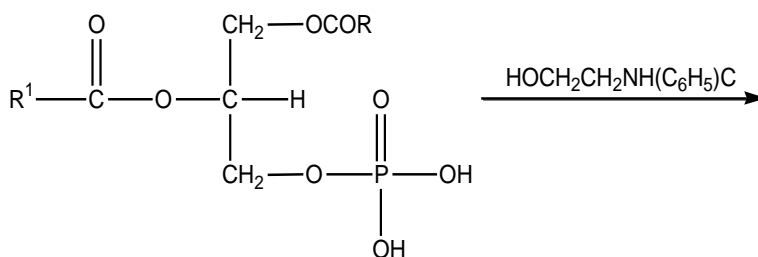
- e) 1) гидрогенизация;
 2) трансфосфатидилирование; **А)**



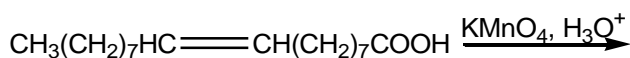
Б)
 фосфатидилхолин



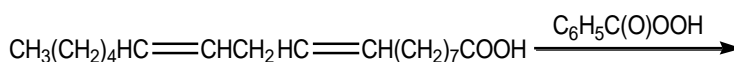
- ж) 1) окисление;
2) этерификация; **А)**



Б)



В)



Г. Химические и физические свойства жиров.

(ответы сопроводите по возможности формулами и уравнениями реакций)

Г – 1:

На основании данных табл. 1 (см. задание б) попробуйте объяснить, почему оливковое масло не теряет своих вкусовых качеств в течение 2–3 лет, а подсолнечное масло при хранении довольно быстро прогоркает? Какие меры может принять домохозяйка для продления срока его хранения?

Г – 2:

Помогая подруге на кухне готовиться к приему гостей, вы «посадили» масляное пятно на шерстяную юбку. Известно, что такое пятно можно удалить, если сразу же засыпать его мелкой солью или зубным порошком. Зубного порошка в доме не оказа-

лось, соль была только крупная, и подруга предложила вам засыпать пятно пищевой содой. Стоит ли пользоваться этим советом? К каким последствиям это может привести?

Г – 3:

На упаковке маргарина «Рама» указан его состав в такой формулировке: «В 70 граммах жиров содержится: сложные жирные кислоты – 26г, односоставные жирные кислоты – 24г, многосоставные – 20г. Протеины – 0,1г». Что говорит вам эта информация о составе продукта?

Г – 4:

Приведите схемы реакций β-окисления олеиновой кислоты, приводящих к образованию гексадецен-7-овой кислоты.

Г – 5:

В процессе получения растительные масла обрабатывают растворами щелочей с целью очистки от примесей свободных жирных кислот. Отработанный раствор можно использовать как кормовую добавку в скотоводстве. Этот раствор называют соап-сток. Как вы думаете, почему возникло это название?

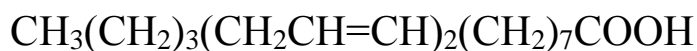
Подсказка: слово «soap» в переводе с английского означает мыло.

Г – 6:

Олифы получают из растительных масел путем их частичной полимеризации. Поскольку все растительные масла содержат триглицериды непредельных карбоновых кислот: олеиновой



линолевой



линоленовой



теоретически олифу можно получить из любого масла. Но чаще для этой цели используют льняное и конопляное масла, т.к. именно из них получают самые лучшие олифы. Объясните это на основании информации о составе различных растительных масел, приведенной в табл.1.

Состав растительных масел.

Таблица 1.

Масло	Триглицеридов кислот, %		
	олеиновой	линолевой	линоленовой
Льняное	13-29	15-30	44-61
Хлопковое	23-35	34-57	–
Конопляное	6-16	36-50	15-28
Подсолнечное	24-40	46-62	–
Оливковое	54-81	15	–
Рапсовое	5-44	11-42	1-12
Соевое	20-30	44-60	5-14

Г – 7:

Свежее пятно от подсолнечного масла или растопленного свиного сала с одежды можно удалить, если сразу засыпать его зубным порошком. С точки зрения химика, растительное масло и свиное сало существенно отличаются: растительное масло содержит триглицериды непредельных карбоновых кислот, а свиное сало – твердый жир, состоящий из триглицеридов предель-

ных карбоновых кислот. Можно ли сказать, что отличаются и процессы, за счет которых происходит удаление этих пятен?

Г – 8:

Почему пятна от растительного масла, особенно горячего, через несколько дней уже невозможно вывести с одежды с помощью растворителя. В тоже время пятно от растопленного сала или сливочного масла можно без труда удалить с помощью того же растворителя даже спустя довольно длительный период времени?

Г – 9:

Иногда в продаже можно встретить очень своеобразное моющее средство, которое называется «Мыло с желчью». Как вы думаете, в чем сущность его моющего действия с точки зрения химии, какие загрязнения им лучше всего отстирывать и в каких условиях? Будет ли это мыло эффективно для стирки рабочей одежды автомеханика?

Г – 10:

В животноводстве в качестве концентрированных кормов широко применяют жмыхи и шроты – отходы производства растительных масел. Жмыхи получают после технологического процесса выделения растительных масел прессованием, шроты – после экстракции масла бензином. Различаются ли эти два процесса получения растительных масел с точки зрения химии?

Г – 11:

На этикетке рапсового масла производства фирмы «Олейна» (Польша) указан его состав в граммах на 100 г продукта: насыщенные жирные кислоты – 7, ненасыщенные жирные моно-кислоты – 63, ненасыщенные жирные поликислоты – 30. Что вы можете сказать об этой информации?

Г – 12:

У специалистов пищевой отрасли промышленности приняты условные обозначения жирных кислот, остатки которых входят в состав липидов. Их обозначают символом углерода «С» с двумя подстрочными цифрами, написанными через двоеточие, например: $C_{20:4}$, где первая цифра обозначает количество атомов углерода в молекуле кислоты, вторая – количество двойных связей в молекуле. Например, пальмитиновую и стеариновую кислоты обозначают соответственно $C_{16:0}$ и $C_{18:0}$, олеиновую – $C_{18:1}$ и т. д.

В табл.2 приведено содержание остатков некоторых жирных кислот в различных видах рыб. Пользуясь этими данными, попробуйте объяснить известные вам из личного опыта свойства рыб. Например, почему сельдь и мойва быстро портятся даже при хранении в холодильнике и приобретают специфический запах, в то же время треска и минтай хорошо сохраняются.

Содержание некоторых жирных кислот в различных видах рыб.

Таблица 2.

Жирные кислоты	Общее содержание жирных кислот (в г/100г продукта) в разных видах рыб			
	Минтай	мойва	сельдь	треска
Насыщенные	0,14	3,38	2,63	0,10
Мононенасыщенные	0,16	10,55	5,43	0,08
В том числе				
С _{18:1} олеиновая	0,08	1,09	2,24	0,05
С _{22:1} эруковая	–	3,76	1,23	0,005
Полиненасыщенные	0,41	1,67	2,12	0,18
В том числе				
С _{18:2} линолевая	0,01	0,16	0,12	–
С _{20:5} эйкозапентаеновая	–	0,58	0,90	0,06
С _{22:6} докозагексаеновая	0,19	0,67	0,02	0,10

Г – 13:

Приведите схемы реакций пероксидного окисления пальмитоолеиновой кислоты, приводящих к образованию декановой кислоты.

Г – 14:

Приведите схему реакции пероксидного окисления линолевой кислоты.

Г – 15:

Приведите название и строение кислоты, получающейся в результате β-окисления стеариновой кислоты.

Д. Установление структуры.

Д – 1:

Какое строение имеет жир $C_{57}H_{110}O_6$, если при его гидролизе (водно-кислотном) образуется смесь глицерина и стеариновой кислоты в соотношении 1:3?

Д – 2:

Какое строение имеет жир $C_{53}H_{102}O_6$, если при его гидролизе (щелочном) образуется смесь глицерина, пальмитата натрия и стеарата натрия в соотношении 1:2:1?

Д – 3:

Какое строение имеет жир $C_{51}H_{98}O_6$, если при его гидролизе образуется смесь глицерина и пальмитиновой кислоты в соотношении 1:3?

Д – 4:

Определите строение жира $C_{57}H_{104}O_6$, который при присоединении водорода в присутствии никеля образует твердый жир – тристеарин.

Д – 5:

Определите строение жира $C_{57}H_{104}O_6$, при бромировании которого образуется лишь одно соединение.

Д – 6:

Определите строение жира $C_{57}H_{98}O_6$, при бромировании которого образуется лишь одно соединение.

Д – 7:

Какова структура жира состава $C_{57}H_{92}O_6$, 1 моль которого присоединяет 3 моль водорода в присутствии катализатора и образует твердый жир – трилинолин.

Д – 8:

Установите строение жира состава $C_{57}H_{104}O_6$, который обесцвечивает бромную воду, а при гидрировании дает твердый жир.

Д – 9:

При гидролизе соединения состава $C_{57}H_{110}O_6$ образуется стеариновая кислота. Это соединение не присоединяет галогенов. Каково его строение?

Д – 10:

Какова структура соединения $C_{57}H_{104}O_6$, если при бромировании оно образует 9-10-гексабромтристеарин.

Д – 11:

Установите строение жира состава $C_{57}H_{92}O_6$, который обесцвечивает бромную воду и склонен к полимеризации.

Д – 12:

Приведите структурную формулу соединения $C_{57}H_{110}O_6$, которое не реагирует с водородом, но реагирует с водой в кислой среде.

Д – 13:

Одна молекула жира состава $C_{57}H_{92}O_6$, может присоединить 9 молекул брома. Какова структура жира?

Д – 14:

Одна молекула жира состава $C_{53}H_{96}O_6$, может присоединить 3 молекулы брома. Какова структура жира?

Д – 15:

Одна молекула жира состава $C_{55}H_{102}O_6$, может присоединить Br_2 . Какова структура жира?

4. Список литературы

1. Артеменко, А.И. Удивительный мир органической химии. – М.: Дрофа, 2004. – С. 154 – 157.
2. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – М.: Дрофа, 2004. – С. 444 – 484.
3. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия / Ю.А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – С. 513 - 637.
4. Жиряков, В.Г. Органическая химия / В.Г. Жиряков. - М.: Химия, 1977. – С. 138 – 139.
5. Комов, В.П. Биохимия / В.П.Комов, В.Н.Шведова. - М.: Дрофа, 2004. – С. 284 – 358.
6. Габриелян, О.С. Настольная книга учителя химии 10 класс / О.С. Габриелян, И.Г. Остроумова. – М.: Блик и К°, 2001. – С. 303 – 307.
7. Егоров, А.С. Химия. Пособие – репетитор для поступающих в вузы //2-е изд., перераб. и доп. - А.С. Егоров, К.П. Шацкая, В.Д. Дионисьев и др. – Ростов н/Д: Феникс, 2000. – С. 647 – 652.
8. Филиппов, В.М. Модернизация Российского образования/ В.М. Филиппов. - Педагогика, 2004, №3. – С. 3 – 11.
9. Мишакова, В.Н. Качество образования / В.Н. Мишакова. – http://bank/orepink.ru/Text/20_37d.html
10. Пидкасистый, П.И. Требования, предъявляемые к обучающимся в вузах/ П.И. Пидкасистый. – Педагогика, 2005, №3. – С. 49 – 52.
11. Современное химическое образование в России / - <http://him.1september.ru/articlef/phf?ID=200302101>

12. Зимова, Л.Н. Программа по химии для студентов заочного отделения специальность биология/ Л.Н. Зимова. – http://stavs.ru/default.asp?path=course_info&id=276
13. Букина, Н.Е. Учебная книга в системе источников знания и средств подготовки учителя / Н.Е. Букина, А.С. Белкина, Ю.П. Петров и др. – Педагогика, 2003, №1. – С. 48 – 64.
14. Околелов, О.П. Дидактическая специфика вузовского учебника / О.П. Околелов. – Педагогика, 2003, №10. – С. 20 – 25.
15. Андросюк, Е. Самостоятельная работа студентов: организация и контроль / Е. Андросюк, С. Леденев, А. Логинова и др. – Высшее образование в России, 1995, №4. – С. 59 – 63.
16. Зайцев, О.С. Методика обучения химии / О.С. Зайцев. – М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 1999. – С. 295 – 328.
17. Алханов, А. Самостоятельная работа студентов / А. Алханов. – Высшее образование в России, 2005, №11. – С. 86 – 89.
18. Слостенин, В.А. Педагогика / В.А. Слостенин, И.Ф. Исаев, Е.Н. Шиянов. – М.: Издательский центр "Академия", 2003. – 576с.
19. Подласый, И.П. Педагогика / И.П. Подласый. – М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2001. – 576с.
20. Смирнова, Т.В. Общая методика обучения химии / Т.В. Смирнова, М.В. Зуева, Т.З. Савич и др. – М.: Просвещение, 1982. – 233с.
21. Ильина, Т.А. Педагогика / Т.А. Ильина. – М.: Просвещение, 1984. – 496с.

22. Гордиенко, В.А. Рейтинговая система знаний при разноуровневом преподавании / В.А Гордиенко, В.К. Николаенко. – Химия в школе, 1995, №2. – С. 40 – 43.
23. Кузнецова, Н.Е. Методика преподавания химии / Н.Е. Кузнецова, В.П. Гаркунов, Д.П. Ерыгин и др. – М.: Просвещение, 1984. – 415с.
24. Грищенко, Т.Н. Сборник задач «Липиды» /Т.Н.Грищенко, Е.А.Гусева. – Рукопись, 2008. – 16с.
25. Холестерин – Википедия. – <http://ru.wikipedia.org/wiki/>

Грищенко Татьяна Николаевна

Липиды

Учебное пособие

Редактор Л. М. Борискина

Подписано к печати 17.01.08. Формат 60×84 1/16. Печать офсетная. Бумага офсетная № 1.

Уч.-изд.л. ____ Печ. л. ____ Тираж 100 экз. Заказ №

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». 650043, Кемерово, ул. Красная, 6.
Отпечатано в типографии издательства «Кузбассвузиздат». 650