

**МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

## **Ліпіди що омиляються**

**Методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з  
біологічної та біоорганічної хімії (модуль 1)**

«Затверджено»  
вченою радою  
Харківського національного медичного  
університету  
Протокол № 2  
від 21 лютого 2013 року

Харків  
2013

## Ліпіди що омліяються.

Метод.вказ. для студентів 1-го курсу / уклад. Г. О. Сирова, Л. Г. Шаповал, В. М. Петюніна, Є. Р. Грабовецька, Н. М. Ткачук, В. О. Макаров, С. В. Андрєєва, Л. В. Лукянова, С. А. Наконечна, Р. О. Бачинський, С. М. Козуб, Т. С. Тішакова, О. Л. Левашова, Н.М. Чаленко. – Харків: ХНМУ, 2013. – 19 с.

### Укладачі

Г. О. Сирова

Л. Г. Шаповал

В. М. Петюніна

Є. Р. Грабовецька

Н. М. Ткачук

В. О. Макаров

С. В. Андрєєва

Л. В. Лук'янова

С. А. Наконечна

О. О. Бачинський

С. М. Козуб

Т. С. Тішакова

О. Л. Левашова

Н.М. Чаленко

## **Тема.Ліпіди що омиляються**

### **Мотиваційна характеристика теми.**

Будова та хімічні властивості ліпідів, що омиляються, та їх структурні компоненти складають хімічну основу для вивчення структури біологічних мембран та ліпідного обміну.

### **Навчальна ціль**

Вивчити будову та закономірності хімічної поведінки складних етерів, омиляючих ліпідів.

### **Навчально-цільові питання**

1) Знати електронний механізм реакції етерифікації та важливі хімічні властивості складних етерів (гідроліз, відновлення, взаємодія з аміаком та амінами).

2) Знати будову, фізичні властивості, аналітичні характеристики та хімічні властивості жирів. Мати уявлення про їх біологічні ролі.

3) Усвідомити будову фосфоліпідів (кефаліну та лецитину) і мати уявлення про їх біологічні ролі.

4) Вивчити будову восків, сфінголіпідів, гліколіпідів.

5) Знати особливості хімічної поведінки тіоетерів, утворення та властивості етерів коферменту А.

### **Методологічні питання**

1) Дифільна природа ліпідів – хімічна основа їх біологічної функції, приклад діалектичного єднання та боротьби протилежностей.

2) Ілюстрація діалектичних законів про єдність та боротьбу протилежностей.

### **Вихідний рівень**

1) Будова та властивості подвійного зв'язку. Цис – транс – ізомерія.

2) Електронна будова вільних радикалів.

3) Конформації відкритого вуглеводневого ланцюга.

4) Механізм електрофільного заміщення ( $A_E$ -реакція).

5) Механізм нуклеофільного заміщення у тригонального ( $sp^2$ ) атома вуглецю.

Властивості складних етерів.

### Практичні навички

- 1) Прогнозування властивостей складних етерів, омиляючих ліпідів.
- 2) Отримання складних етерів, проведення реакцій омилення жирів, доказ ненасичених вищих карбонових кислот, що входять до складу жирів.

### Контрольні питання

- 1) Отримати складний етерпропіонової кислоти та метилового спирту. Навести механізм реакції.
- 2) Напишіть рівняння реакції гідролізу та гідрогенізації 1-2-3-стеароїл-гліцерину.
- 3) Напишіть рівняння гідролізу лецитину, що містить пальмітинову і лінолеву кислоти в присутності сірчаної кислоти.
- 4) Напишіть схему реакції утворення ацетил-КоА та приведіть приклади реакцій, що характеризують його властивості.

### Навчальні задачі та еталони їх вирішення

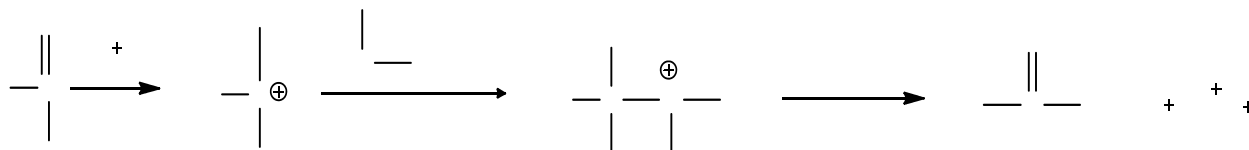
**З а д а ч а №1.** Приведіть механізм реакції утворення та гідролізу складних етерів.

**Е т а л о н р і ш е н н я.** Складні етери треба розглядати як продукти заміщення гідроксильної групи кислоти залишком спирту – OR. Складні етери можуть бути утворені як органічними, так і неорганічними кислотами:



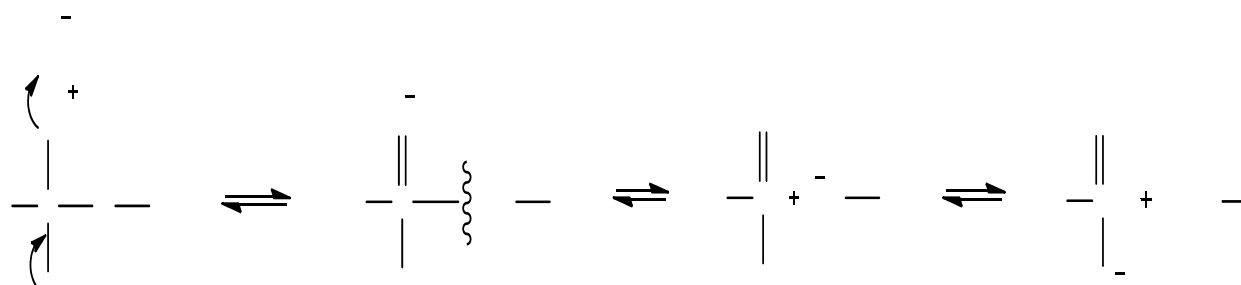
етиловий етер етиловий етер  
оцтової кислоти сірчаної кислоти

Утворення складних ефірів відбувається при нагріванні кислот зі спиртами у присутності мінеральних кислот.



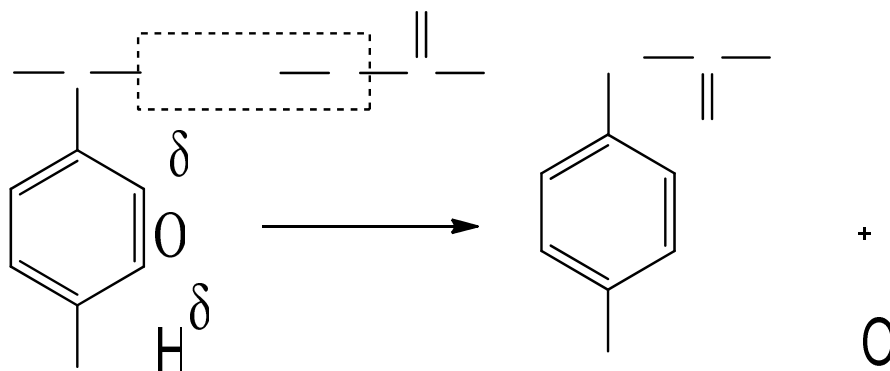
Протон, що приєднується до кисневого атому карбонільної групи, перетворює органічну кислоту у карбкатион, до якого приєднується молекула спирту за рахунок спарених електронів кисню. Продукт приєднання стабілізується, виділяючи протон та молекулу води.

Один з найбільш важливих властивостей складних етерів є гідроліз, який каталізується як кислотами, так і лугами. Механізм гідролізу в лужному середовищі:

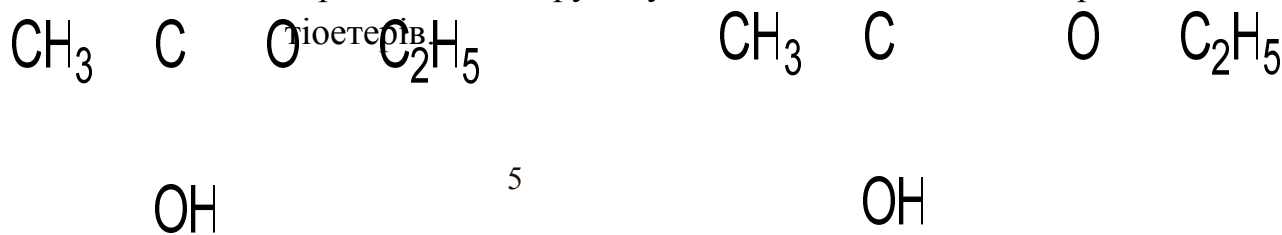


**З а д а ч а №2.** Приведіть схему утворення фенацетину (жарознижуючій засіб) з етилацетату та n-фенетідину.

**Е т а л о н р і ш е н н я.** Складні етери, такі як галогенгідридикарбонових кислот, виконують роль ациліруючих засобів і тому у реакції з нуклеофільними реагентами (наприклад амінами), вони утворюють амідні кислоти. Ці перетворення мають місце при синтезі фенацетину з етилацетату та n-фенетідину:



**З а д а ч а №3.** Порівняйте ациліруючу здатність складних етерів та

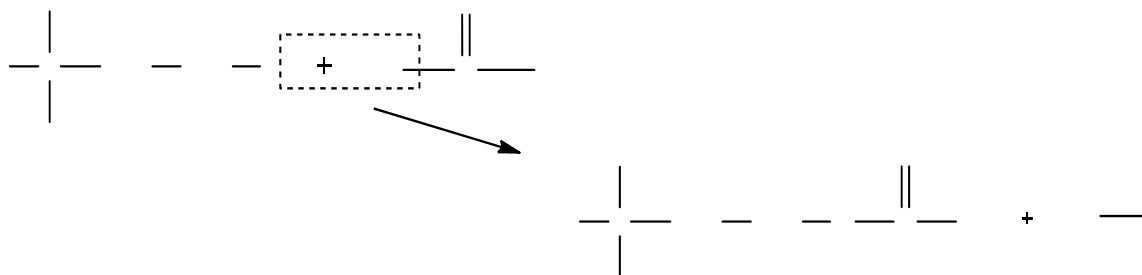




Е т а л о н р і ш е н н я. Ациліруюча здатність тиоетерів вище ніж відповідних складних етерів, що обумовлюється меншим М- ефектом з боку SR'-групи. В результаті цього  $\delta^+$  заряд на карбонільному вуглецю тиоетера вище, ніж у складному етері. Крім того, SR'-іон стабільніше ніж OR'-іон, тобто група, що більш легко йде.

З а д а ч а №4. Нейромедіатор ацетилхолін утворюється в організмі ацилюванням холіна ацетил-КоА. Приведіть схему даної реакції.

Е т а л о н р і ш е н н я.



З а д а ч а №5. Розрахуйте теоретичне значення числа омилення та йодного числа для 1-олеїноіл-2-пальмітіол-3-стеароіл-гліцерину. Чим відрізняється тригліцерини, що мають різні значення числа омилення та йодного числа?

Е т а л о н р і ш е н н я. Жирами називають складні етери, що утворені гліцерином та різними органічними кислотами. Якщо гліцерин є постійною складовою частиною жирів, то кислоти, що входять до їх складу, дуже різноманітні. В даний час виділено біля 50 різноманітних кислот з числом атомів вуглецю від 4 до 26. Характерно, що майже всі вони мають парне число вуглецевих атомів і нерозгалужені вуглецеві ланцюги.

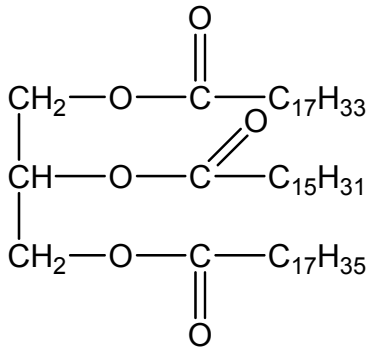
Найбільш часто у жирах зустрічаються кислоти:

Насичені: лауринова  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ ;  
 міристинова  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ ;



пальмітинова	$C_{15}H_{31} COOH$ ;
стеаринова	$C_{17}H_{35} COOH$ ;
ненасичені: олеїнова	$C_{17}H_{33} COOH$ ;
ліноленова	$C_{17}H_{29} COOH$ ;
лінолева	$C_{17}H_{31} COOH$ .

Майже усі жири є тріацилгліцеридами, тобто мають у молекулі три залишки кислот. Зазвичай жирні кислоти, що входять до складу жирів, різні, наприклад:

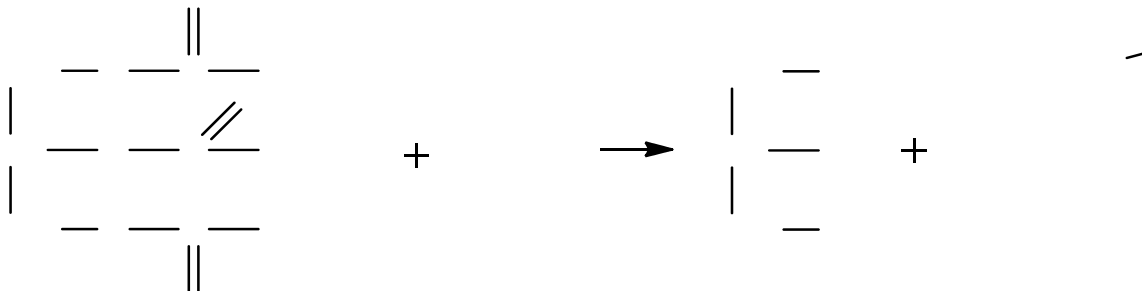


Олеопальмітостеарин  
(1-олеїноіл-2-пальмітоіл-3-стеароіл-гліцерин)

Консистенція жирів залежить від будови кислот, що входять до їх складу. Тверді жири складаються переважно із гліцеридів насичених кислот, а рідкі (часто називаються маслами) містять значну кількість ненасичених кислот.

Для аналітичної характеристики жирів визначають їх температуру затвердіння, а також число омилення та йодне число. Чим більше насичених кислот входить до складу жиру і чим більше їх молекулярна маса, тим при більш високій температурі він затвердіває. Наприклад, температура затвердіння рослинної олії  $-18^\circ\text{C}$ , а коров'ячого –  $+30 \div 38^\circ\text{C}$ .

Число омилення – це кількість міліграмів гідроксиду калію, необхідного для нейтралізації вищих карбонових кислот, що утворюються при омиленні 1 г жиру. В основі визначення числа омилення лежить реакція:



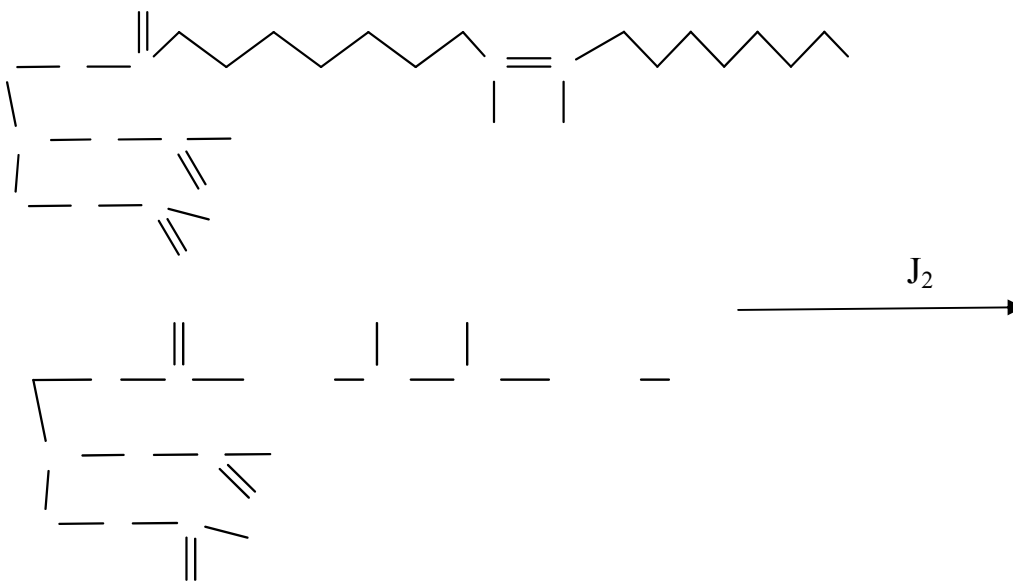
Розрахунок теоретичного значення числа омилення: відносна молекулярна маса жиру (олеїноіл-пальмітоіл-стеароіл-гліцерину)  $C_{55}H_{104}O_6=857$ , відносна

молекулярна маса гідроксиду калію, що витрачена на омилення 3-х моль KOH=168:

$$\begin{array}{r} 857 - 168 \\ 1,0 - x \end{array} \quad x=0,196= 196 \text{ мг.}$$

Число омилення дає можливість визначити молекулярність вищих карбонових кислот, що входять до складу жиру. Малі значення чисел омилення вказують на присутність високомолекулярних кислот, а великі – низькомолекулярних.

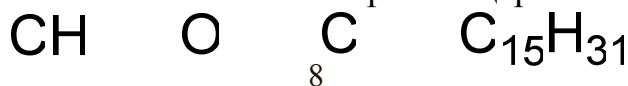
Йодне число – це кількість грамів йоду, яке приєднується по подвійним зв'язкам 100 г жиру, іслужить мірою визначення вмісту ненасичених жирних кислот.



Розрахунок теоретичного значення йодного числа: відносна молекулярна маса жиру  $C_{55}H_{104}O_6 = 857$ , відносна молекулярна маса 1 моль  $I_2=254$ :

$$\begin{array}{r} 857 - 254 \\ 1,0 - x \end{array} \quad x=29,6 \text{ г.}$$

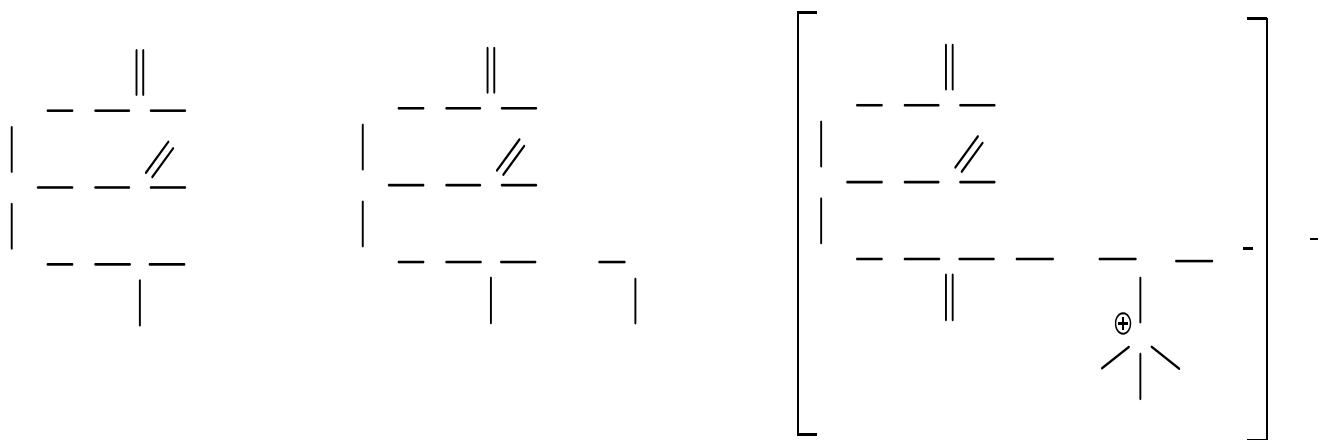
Значення йодного числа дає можливість судити про агрегатний стан жиру. Якщо йодне число менше 70, то жир твердий, більше 70 – рідкий, тобто масло. Таким чином, 1-олеїноіл-2-пальмітоіл-3-стеароілгліцерин – твердий жир.





З а д а ч а №6. На основі хімічної будови охарактеризуйте властивості кефалінів та лецитинів.

Е т а л о н р і ш е н н я. Кефаліни та лецитини – це складні ліпіди, що є основними ліпідними компонентами клітинних мембран. Вони є складними естерами, які утворюють фосфатидна кислота із аміноспиртами: етаноламіном (кефаліни) та холіном (лецитини)



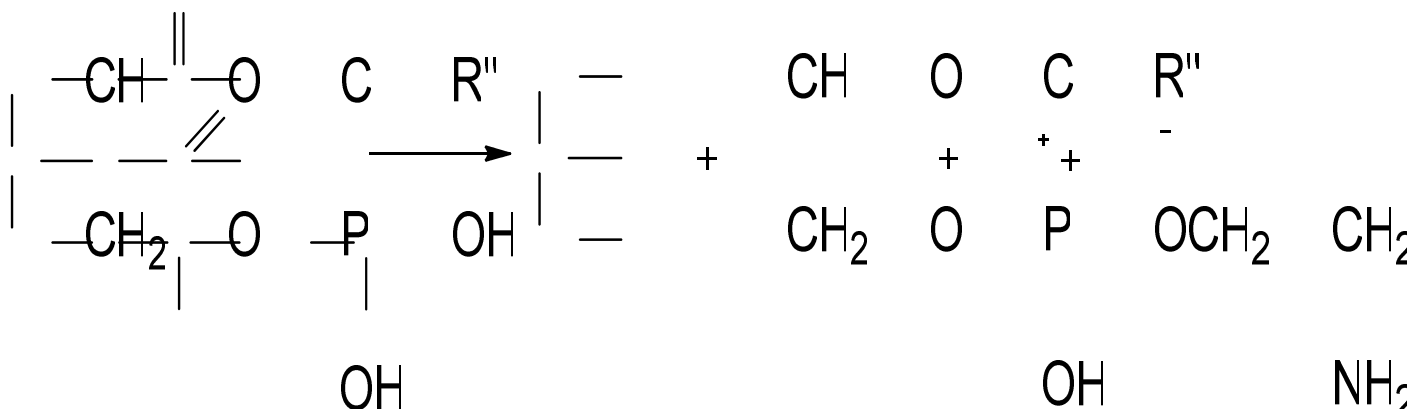
фосфатидна  
кислота

кефалин  
(фосфатиділетаноламін)

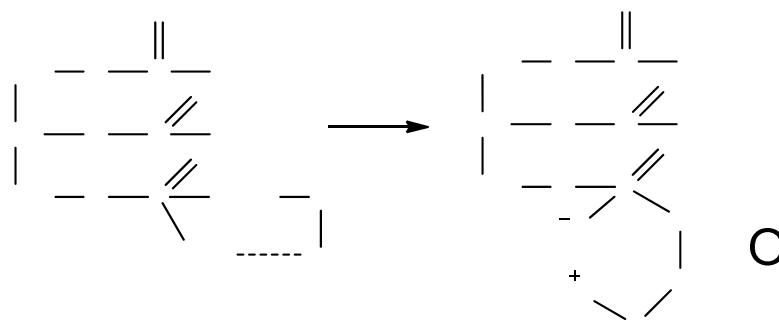
лецитин  
(фосфатиділхолін)

де R' – залишок насиченої вищої карбонової кислоти;  
R'' – залишок ненасиченої вищої карбонової кислоти.

Так складні етери лецитини і кефаліни гідролізуються з утворенням вихідних речовин:

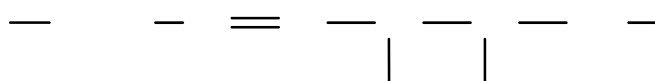


Залишок фосфорної кислоти в цих з'єднаннях обумовлює кислотні властивості, аміногрупа – основні, тобто фосфоліпіди – амфотерні сполуки, що утворюють внутрішні солі (біполярний іон або цвіттер-іон):



Наявність у молекулах фосfolіпідів ненасичених карбонових кислот обумовлює їх здатність до реакцій електрофільного приєднання і окислення (див. тему «Радикальні та електрофільні реакції»).

Ще однією групою ліпідів є воски – це складні етери вищих монокарбонових кислот з нерозгалуженим ланцюгом (пальмітинової та ін.) та з вищими нерозгалуженими одноатомними спиртами: стеариновим, пальмітиновим (цетиловим), міріціловим. Наприклад, бджолиний віск містить міріціловий ефір пальмітинової кислоти; віск з голови кашалота (спермацет) складається з цетілпальмітату. Воски утворюють захисну змазку на шкірі, покривають листя та плоди вищих рослин. В нервовій тканині містяться складні ліпіди – сфінгомієліни, при гідролізі яких утворюється одна молекула ненасиченого двохатомного спирту – сфінгозину, одна молекула жирної кислоти (пальмітинової, стеаринової, лігноцеринової або нервонової), молекула фосфорної кислоти та молекула холіну:

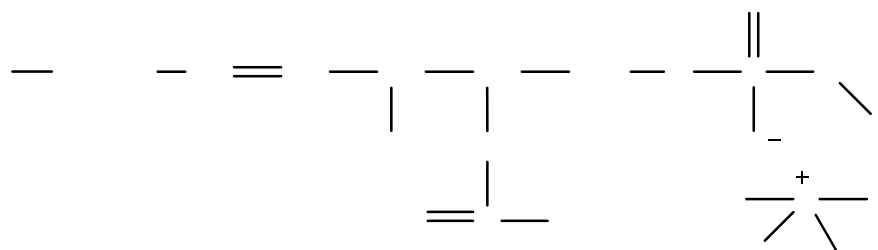


сфінгозин



лігноцеринова кислота

нервонова кислота



CH<sub>3</sub>

сфінгомін

(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>

CH

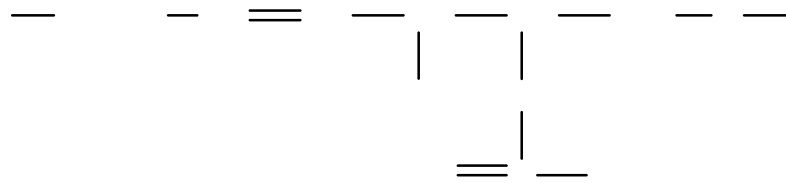
CH

CH

OH

O

Ще однією групою складних ліпідів (гліколіпідів) є цереброзиди, що містяться у великій кількості в білій речовині мозку. Вони складаються з сфінгозину, галактози та вищих жирних кислот – лігноцеринової, нервонової, церебронової:



цереброзид

### Лабораторні досліді

Д о с л і д 1. Отримання оцтово-етилового ефіру.

У пробірку поміщають трохи порошку зневодненого оцтовокислого натрію (висота шару 1-1,5 мм) та 3 краплі етилового спирту. Додають 2 краплі концентрованої сірчаної кислоти та обережно нагрівають у полум'ї пальника. Що спостерігається? Реакцію застосовують як якісну на кислоти і спирти.

Д о с л і д 2. Окислення олеїнової кислоти марганцевокислим калієм.

У пробірку поміщають 2 краплі олеїнової кислоти, 2 краплі 5%-го розчину карбонату натрію та 2 краплі 2%-го розчину перманганату калію. Суміш струшують. Опишіть та поясніть спостереження та хімізм процесу.

Д о с л і д 3. Визначення ненасиченості жиру пробою зі спиртовим розчином йоду.

У пробірку вносять 10 крапель рослинної олії, додають 20 крапель хлороформу і струшують вміст пробірки. Потім додають 2 краплі розчину крохмалю і при енергійному струшуванні по краплям додають спиртовий розчин йоду до появи синього забарвлення. Приведіть хімізм процесу та поясніть явища, що відбуваються в даній реакції.

Д о с л і д 4.

У широку пробірку поміщають 2 г жиру, приливають 6 крапель спиртового розчину лугу. Перемішують суміш скляною паличкою і нагрівають на водяній бані до кипіння. Омилення ведуть 5-10 хвилин поки суміш не стане однорідною

масою. До отриманої густої рідини додають 6-7 мл насиченого розчину хлориду натрію (кухонної солі). Що спостерігається? Приведіть хімізм процесу.

### Питання і вправи

#### №1

1. Опишіть механізм реакції одержання метилпропіонату (метилового етерупропіонової кислоти) з відповідної кислоти та спирту.
2. Зобразить конформацію вуглеводневого радикалу, що зустрічається в тваринних ліпідах міристинової кислоти.
3. Отримайте жир, до складу якого входить ліноленова, олеїнова та пальмітинова кислоти. Яка, на вашу думку, консистенція цього жиру?

#### №2

1. Приведіть механізм реакції лужного омилення етилбутирату (етилового етерубутанової кислоти).
2. Напишіть структурну формулу компонентів лінетолу (суміш етилових етерів ненасичених вищих жирних кислот із  $C_{16}$  і  $C_{18}$ , а також насичених аналогів цих кислот) та зобразить конформації їх вуглеводневих радикалів.
3. Напишіть рівняння реакції взаємодії трилінолеоїлгліцерину з йодом. Значення цієї реакції.

#### №3

1. Для отримання ненаркотичного анальгетикаметилсаліцилату опишіть механізм реакції етерифікації саліцилової (0-оксибензойної) кислоти та метилового спирту.
2. Напишіть структурну формулу олл-цис-арахідонової кислоти  $C_{19}H_{31}COOH-\Delta_{5,8,11,14}$ . Чи відноситься вона до спряжених систем?
3. Напишіть схему реакції лужного омилення жиру, компонентами якого є олеїнова та стеаринова кислоти? Яке значення має дана реакція?

#### №4

1. Отримайте нікотинамід (вітамін РР) з етилового етеру ( $\beta$ -піридин-карбонової кислоти) та аміаку.

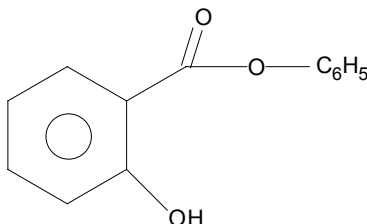
2. Приведіть схему реакції гідролітичного розщеплення пальмітоїлдістеароїлгліцерину у кислому середовищі.
3. Запишіть структурну форму кефаліну, який містить залишки лінолевої та пальмітинової кислот. Яка біологічна роль кефалінів в організмі?

#### №5

1. Отримайте з саліцилової (О-оксибензойної) та оцтової кислоти ацетилсаліцилову кислоту (аспірин), що володіє жарознижувальною та анагетичною дією. Приведіть механізми реакції.
2. Запишіть рівняння реакції взаємодії триліноленоїлгліцерину з йодом. Яке значення має ця реакція?
3. Приведіть будову лецитину, що включає стеаринову та олеїнову кислоти. Біологічна роль лецитину.

#### №6

1. Приведіть механізм реакції гідролізу фенілсаліцилату (салолу), що застосовують всередину при кишкових захворюваннях влужному середовищі кишечника.



2. Запишіть рівняння реакції гідрогенізації ліноленоїлолеїлпальмітоїлгліцерину. Яка консистенція вихідного та кінцевого продукту?
3. Приведіть будову фосфатидилетаноламіну, що включає пальмітинову та лінолеву кислоти. Позначте полярну та неполярну частини молекул. Чи здатна дана сполука піддаватися пероксидному окисненню?

#### №7

1. Приведіть схему отримання повного та неповного аміду маленової кислоти.
2. Що таке число омилення? Для чого служить це число? Приведіть рівняння реакції, яка лежить в основі визначення числа омилення.

3. Приведіть рівняння реакції кислотного гідролізу фосфатидилхоліну, до складу якого входить стеаринова та олеїнова кислоти.

### №8

1. Опишіть механізм кислотного гідролізу ізопропілацетату.
2. Що таке йодне число? Для чого служить це число? Приведіть схему реакції, яка лежить в основі визначення йодного числа.
3. Визначте консистенцію лінолеодіолеїну, напишіть схему його гідрогенізації. Яка консистенція кінцевого продукту?

### №9

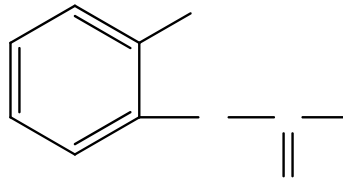
1. Приведіть механізм реакції утворення бензилбензоату  $C_6H_5-CO-OCH_2-C_6H_5$ , що застосовується для лікування корости, з відповідних вихідних речовин в умовах кислотного каталізу.
2. Напишіть структурні формули з урахуванням конформаційної будови цис- та транс-ізомерів олеїнової кислоти. У вигляді якого ізомеру входить олеїнова кислота до складу природних ліпідів?
3. Приведіть рівняння реакції лужного омилення жиру, компонентами якого є лінолева та пальмітинова кислоти.

### №10

1. Приведіть схему відновлення етилпропіонату (етилового ефіру пропіонової кислоти).
2. Напишіть рівняння реакції гідролітичного розщеплення у лужному середовищі діпальмітоїл-стеароїл-гліцерину. Значення цієї реакції.
3. Приведіть схему взаємодії фосфатидної кислоти, яка містить залишки пальмітинової та олеїнової кислот з етиламіном. До яких біологічно активних речовин відноситься кінцевий продукт?

### №11

1. Приведіть механізм реакції кислотного гідролізу ацетилсаліцилової кислоти (аспірину) – жарознижуючого та аналгетичного засобу, що має будову:



2. Напишіть рівняння реакції пероксидного окислення олеїнової кислоти.
3. Отримайте жир, до складу якого входить ліноленова, ліолева та стеаринова кислоти.

#### №12

1. Приведіть схему взаємодії оцтової кислоти з коферментом А (структуру записати схематично). Назвіть отриманий продукт. Яка його роль в процесах життєдіяльності?
2. Напишіть рівняння реакції гідролітичного розщеплення у кислому середовищі ліноленоїл-олеїл-пальмітоїл-гліцерину.
3. Напишіть рівняння реакції взаємодії фосфатидної кислоти, що містить стеаринову та ліолеву кислоти з холіном. Яка біологічна роль продукту, що утворився?

#### №13

1. Приведіть схему реакції отримання вітаміну РР (протипелагрічний засіб) із етилового ефіру нікотинової кислоти ( $\beta$ -піридинкарбонової кислоти) та аміаку. Дайте хімічну назву препарату.
2. Приведіть схему реакції естерифікації гліцерину відповідними кислотами для отримання діолеїл-лінолеїл-гліцерину. Який механізм цієї реакції?
3. Приведіть схему кислотного гідролізу кефаліну, до складу якого входить стеаринова та ліолева кислоти. Біологічна роль фосфоліпідів.

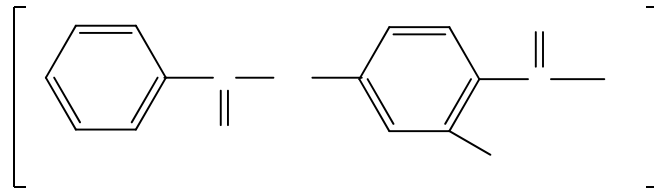
#### №14



1. Приведіть схему отримання препарату ізоніазиду (гідрозидізонікотинової кислоти), що володіє протитуберкульозною активністю, із ізонікотинової ( $\gamma$ -піридинкарбонової) кислоти та гідазину ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ).
2. Напишіть рівняння реакції пероксидного окислення лінолевої кислоти.
3. Напишіть рівняння реакції гідрогенізації діолеостеарину. Значення реакції.

### №15

1. Напишіть рівняння реакції гідролізу препарату Бепаск, що застосовується для лікування туберкульозу та має будову:



2. Напишіть рівняння реакції взаємодії трилінолеоїл-гліцерину з йодом. Значення цієї реакції.
3. Зобразить конформацію вуглеводного радикала, що зустрічається у тваринних ліпідах міристинової кислоти.

C    NH  
O

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тюкавкина Н.А. Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: – Медицина, 1985.
2. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. Под ред. Тюкавкиной Н.А. М.: – Медицина, 1985.
3. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. Вінниця: – Нова книга, 2004.
4. Шаповал Л.Г., Чеховський В.Д., Петюніна В.М. Навчальний посібник з органічної хімії. Харків: – ХДМУ, 1994.
5. Теоретический курс по биологической и биоорганической химии (учебное пособие). Модуль 1. Биологически важные классы биоорганических соединений. Биополимеры и их структурные компоненты / Сырская А.О., Шаповал Л.Г., Петюнина В.Н., Ткачук Н.М., Шапарева Л.П., Макаров В.А., Чеховской В.Д., Грабовецкая Е.Р., Бачинский Р.О., Наконечная С.А. – Харьков, ХНМУ. – 2013.

## Навчальне видання

Ліпіди що омиляються.

Методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з біологічної та біоорганічної хімії (Модуль 1)

Укладачі:

Г.О. Сирова,  
Л.Г. Шаповал,  
В.М. Петюніна,  
Є.Р. Грабовецька,  
Н.М. Ткачук,  
В.О. Макаров,  
С.В. Андреева,  
Л. В. Лук'янова,  
С.А. Наконечна,  
Р.О. Бачинський,  
С.М. Козуб,  
Т.С. Тішакова,  
О.Л. Левашова,  
Н.В. Вакуленко,  
Н.М. Чаленко.

Відповідальний за випуск: В.О. Макаров

План 2013. Ризографія.

Умов. др. арк 0,79 тираж 200 екз.

ФЛП Томенко Ю.І.

м. Харків, пл. Руднева,4