

* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 12

1. Сложные эфиры. Жиры.

* Липиды (греч. λίπος - жир) - гидрофобные вещества, содержащиеся в живых организмах.

* Липиды можно подразделить на омыляемые и неомыляемые.

* Неомыляемые липиды не подвергаются гидролизу.

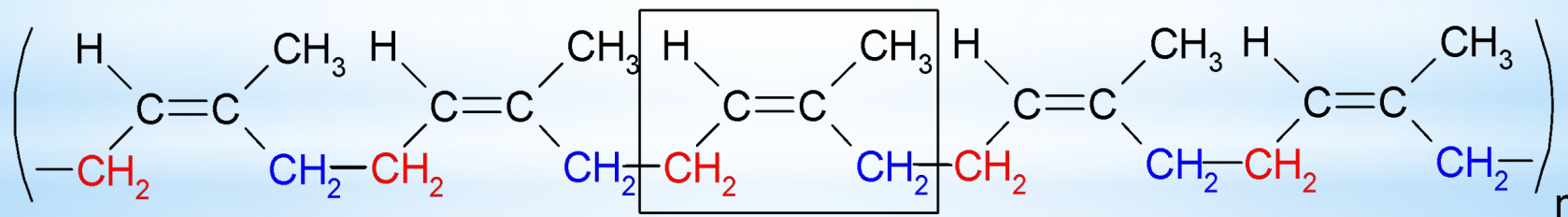
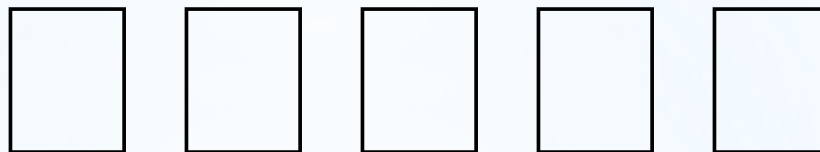
* 1. Неомыляемые липиды

Многие из неомыляемых липидов являются:

- * низкомолекулярными регуляторами (тромбоксаны, лейкотриены, простагландины, простаглицлин),
- * витаминами (все жирорастворимые витамины D, E, F, K, A),
- * гормонами (стероидные половые гормоны, глюкокортикоиды и минералокортикоиды),
- * растительными гормонами (гиббереллины, абсцизовая кислота, этилен),
- * пигментами (каротин, ликопин),
- * пахнущими веществами (гераниол, гераниаль, ментол, мирцен)
- * феромонами (цитраль, грандизол)

* 1.1. Углеводороды нормального строения и их производные

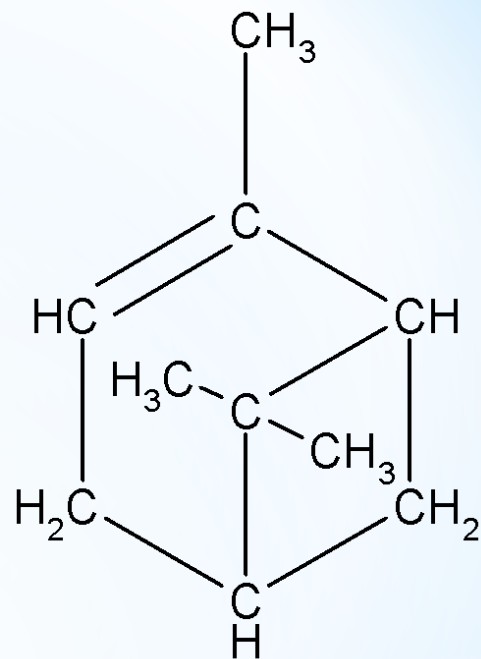
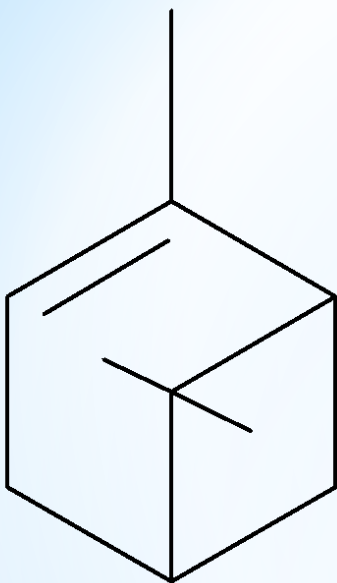
* 1.2. Терпены и терпеноиды - построены по правилу Ружички:





http://www.greeninfo.ru/decor_trees/pinus_silvestris.html/Article/_/aID/5086

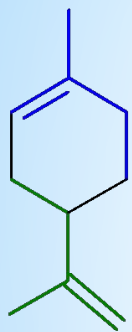
- * Подсочкой сосны получают живицу.
- * Перегонка живицы даёт скипидар и канифоль.
- * Скипидар применяется как растворитель, сырьё в производстве камфоры, терпинеола (душистое вещество в парфюмерии), терпингидрата (отхаркивающее средство), флотоагентов, ядохимикатов. Очищенный скипидар - наружное местно-раздражающее средство; входит в состав мазей для растираний при невралгических болях.
- * Канифоль применяют в производстве синтетического каучука, резин, пластмасс, искусственной кожи, лаков, в качестве флюса при лужении и пайке металлов, а также для натирания волоса смычков струнных инструментов.



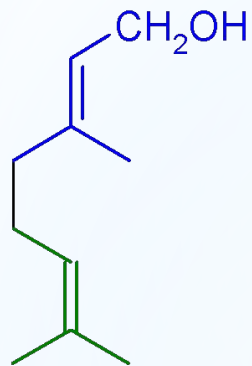
α -пинен

Тип терпена	Число изопреновых звеньев	Число атомов углерода
монотерпены	2	10
сесквитерпены	3	15
дитерпены	4	20
тритерпены	6	30
тетратерпены	8	40

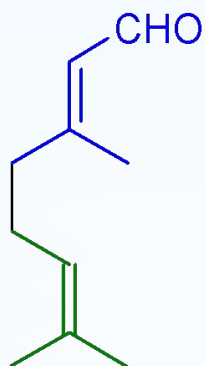
* 1.2.1. Монотерпены



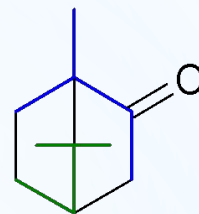
лимонен
(лимон)



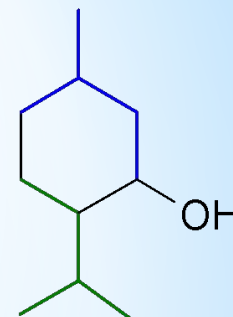
гераниол
(роза)



гераниаль
(листья лимона)

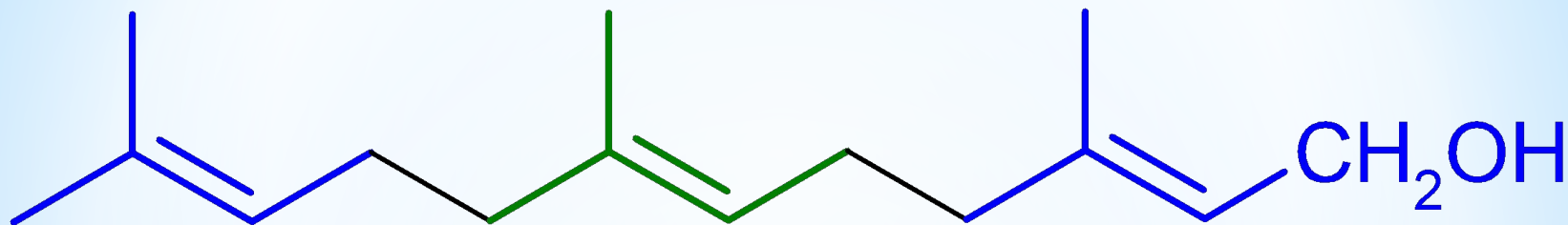


камфора
(камфорное дерево)



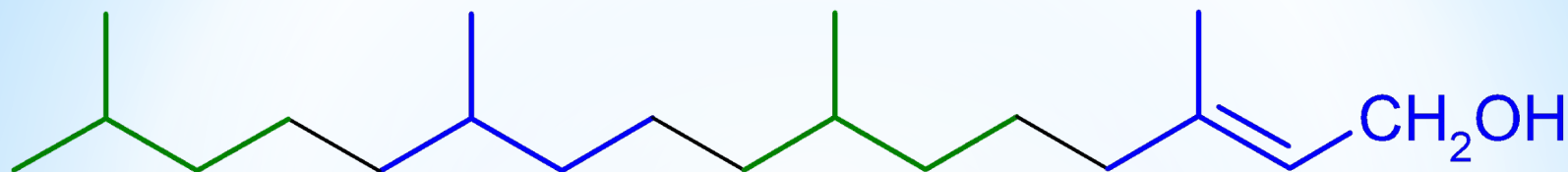
ментол
(мята)

*1.2.2. Сесквитерпены



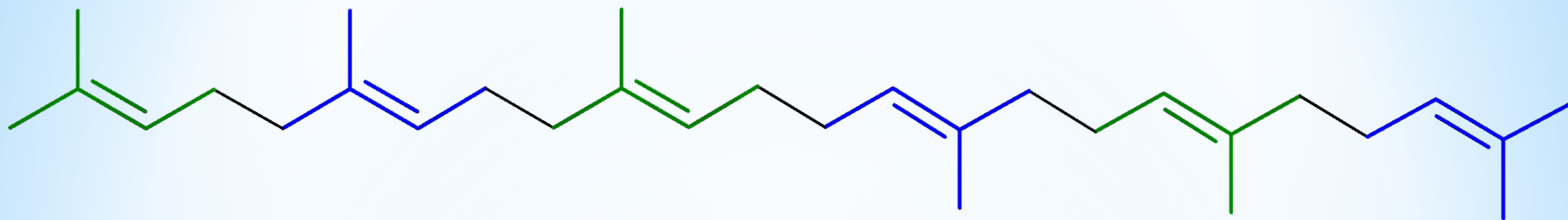
Фарнезол

* 1.2.3. Дитерпены



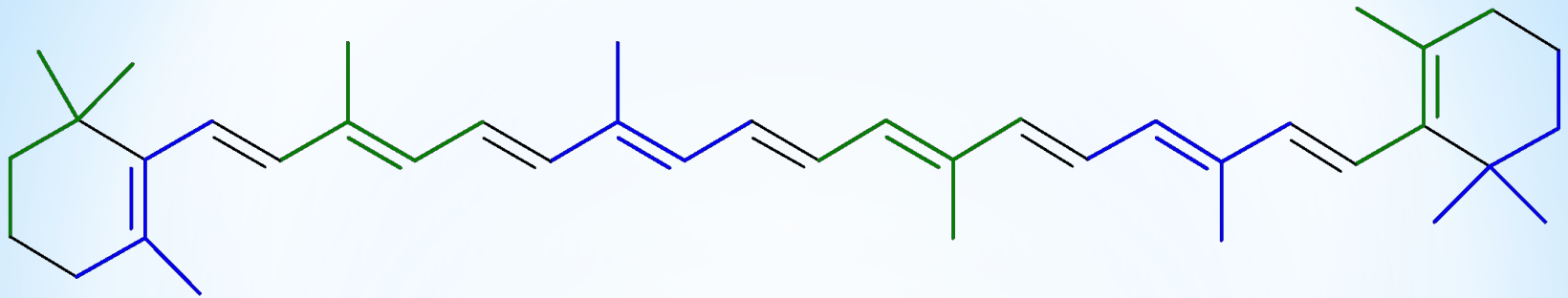
фитол

*1.2.4. Тритерпены



Сквален

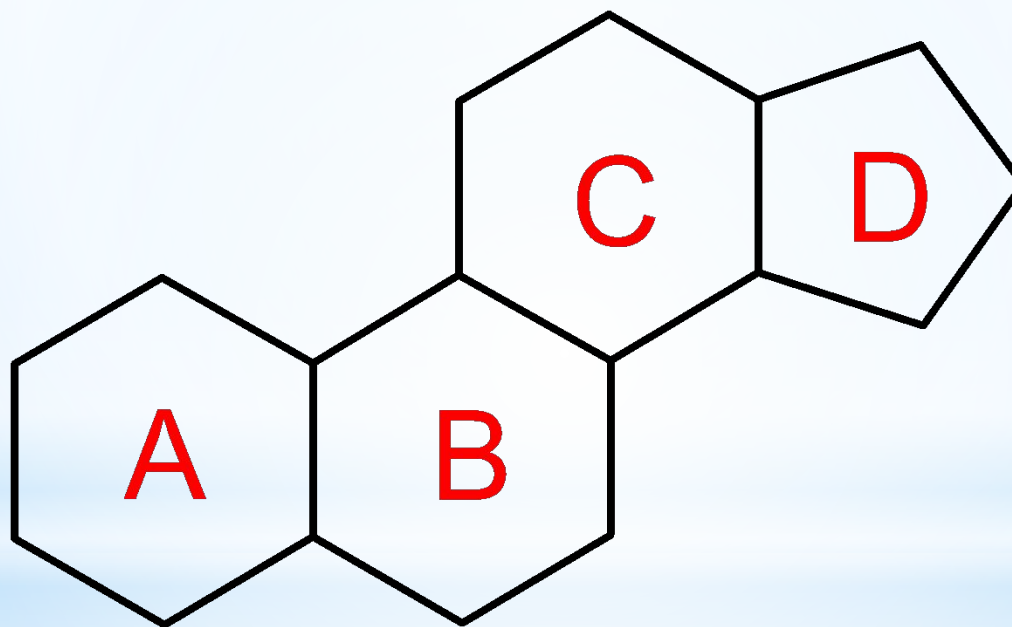
*1.2.5. Тетратерпены



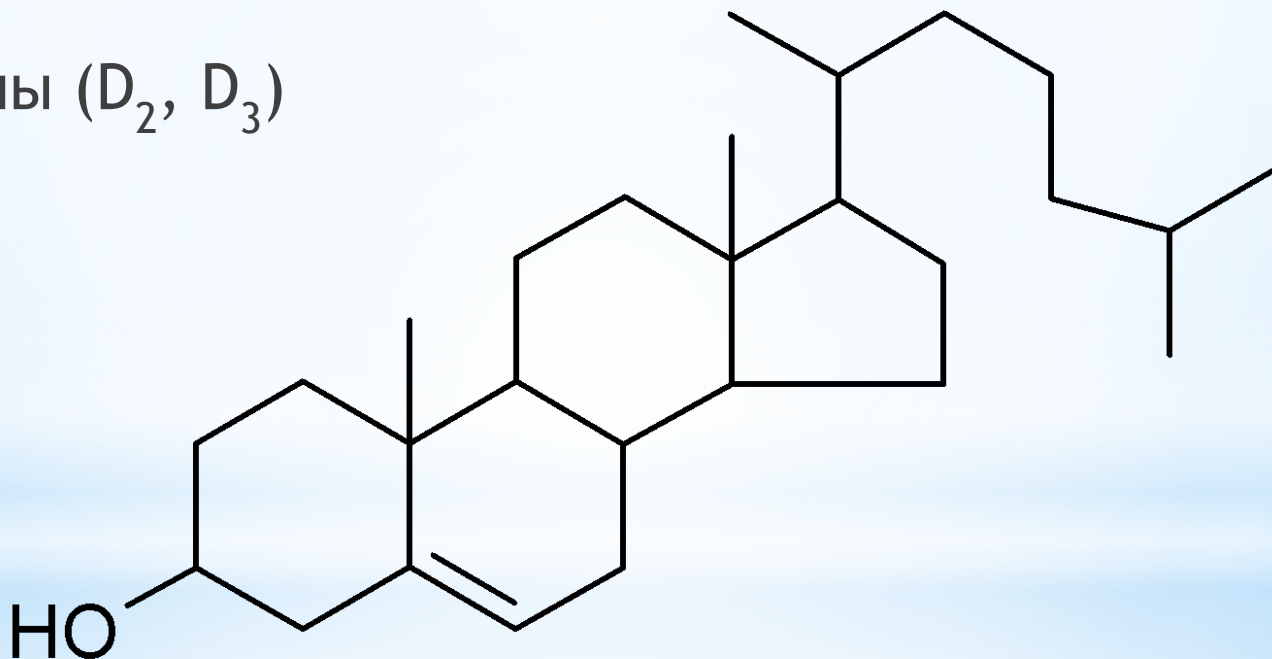
β -каротин

* 1.3. Стероиды

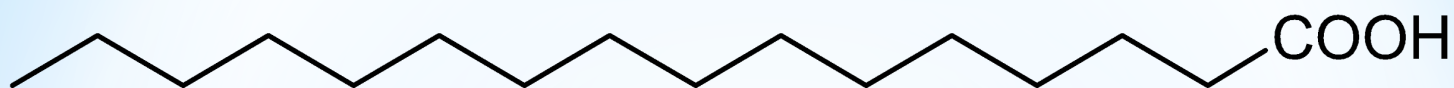
* Стероиды - производные углеводорода стерана (циклопентанпергидрофенантрен, гонан) :



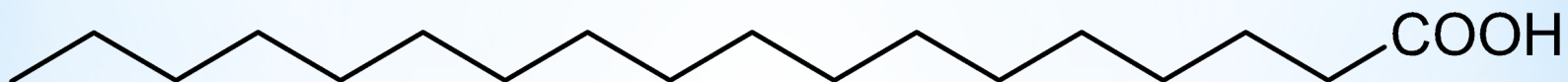
- * Холестерин
- * Желчные кислоты
- * Стероидные гормоны
- * Сердечные гликозиды
- * Витамины (D_2 , D_3)
- * другие.



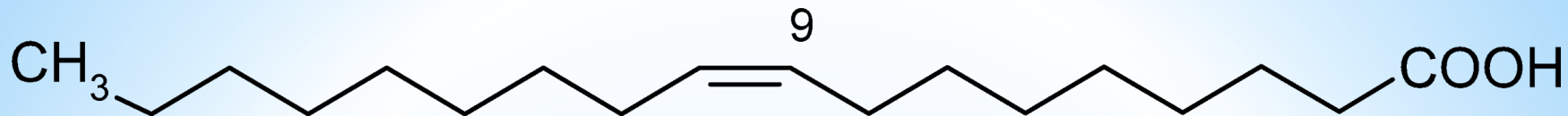
*2. Омыляемые липиды



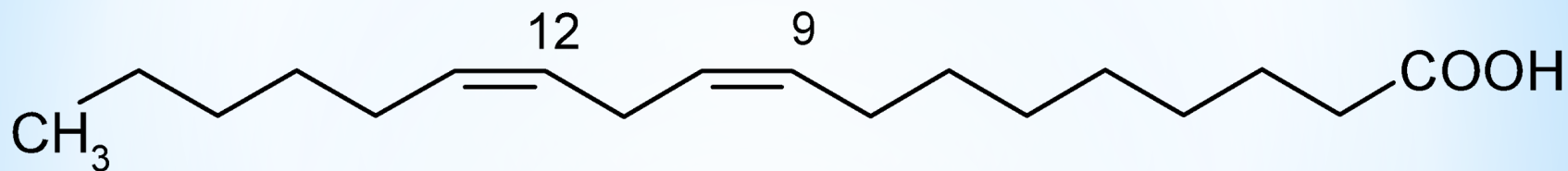
$C_{15}H_{31}COOH$ Пальмитиновая кислота



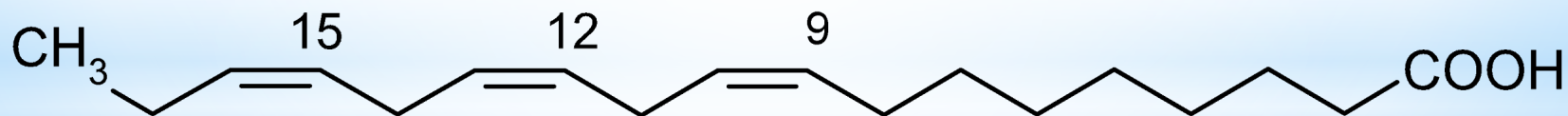
$C_{17}H_{35}COOH$ Стеариновая кислота



$C_{17}H_{33}COOH$ Олеиновая кислота



$C_{17}H_{31}COOH$ Линолевая кислота



$C_{17}H_{29}COOH$ Линоленовая кислота

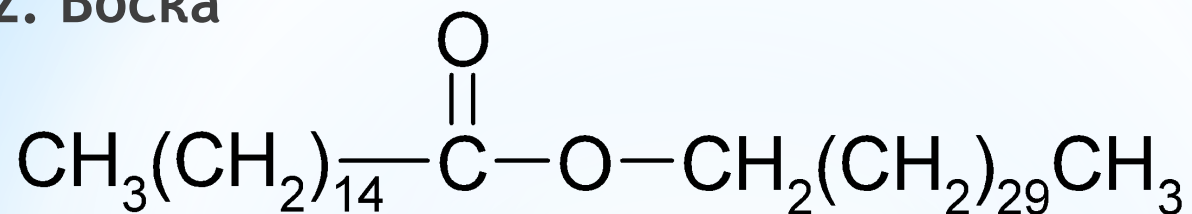
Кислота	Соевое масло	Подсолнечное масло	Оливковое масло	Кукурузное масло	Льняное масло
Пальмитиновая	6	-	9	15	12
Стеариновая	4	9	2		
Олеиновая	22	39	82	24	19
Линолевая	49	46	4	61	16
Линоленовая	10	-	-	-	52

* 2.1. Классификация простых омыляемых липидов

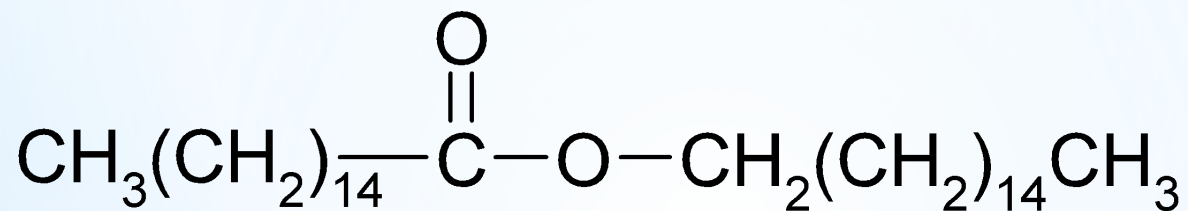
- Простые липиды
 - Фруктовые эфиры
- Воска
- Триацилглицерины
 - (жиры, масла)

*2.2.1. Фруктовые эфиры

*2.2.2. Воска



мирицилпальмитат



цетилпальмитат

- * Воск выполняет главным образом защитную функцию
- * Воски используются в качестве пищевых добавок E901-E903 (используются напр. для покрытия сыров).
- * Воски используются для защиты плодов (яблок, например)
- * Помада делается на основе воска.
- * Из воска делают свечи.

- * **Спермацет** содержится в голове кашалота. Его используют как нейтральную основу для приготовления разнообразных мазей.
- * **Ланолин** представляет собой смесь диэфиров двухатомных спиртов и жирных кислот с 18-24 атомами углерода и около 10% стероинов. Используется как основа мазей и косметических препаратов. E913.
- * **Карнаубский воск** широко применяется для создания глянцевых покрытий, в автомобильном воске, лаке для обуви, зубных нитях, пищевых продуктах, таких как конфеты, средствах для полировки, воске и лаке для деревянного пола и мебели и др. Карнаубский воск применяется в качестве ингредиента для многих косметических составов, где он используется в качестве загустителя в губной помаде, подводке для глаз, туши, тенях, различных препаратах по уходу за кожей и т. д. Также используется в медицине, как покрытие лекарственных препаратов в форме таблеток. (Wikipedia)



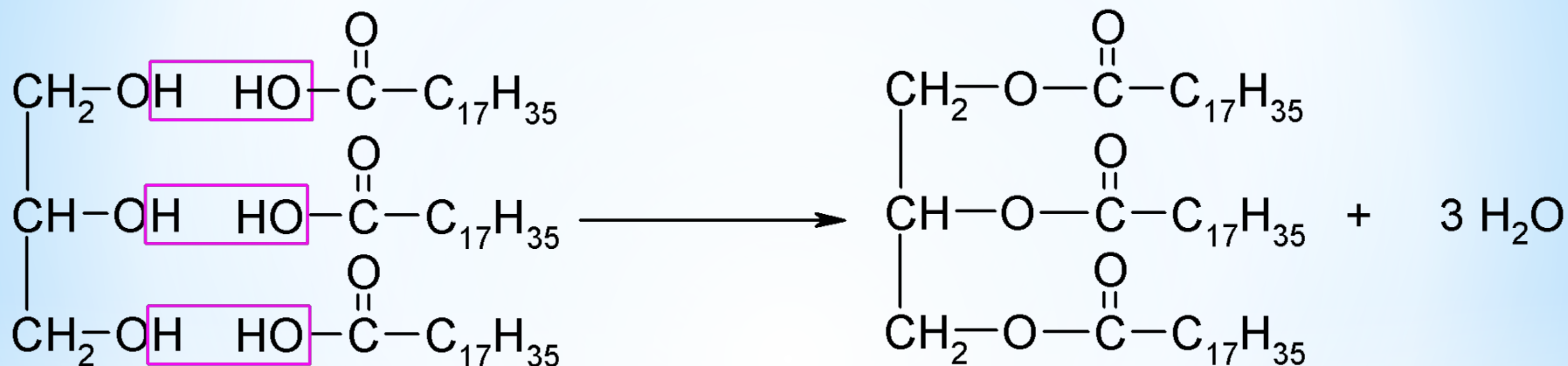
Copernicia cerifera

<http://www.dipbot.unict.it/palms/descr07.html>



<http://www.eco-sapiens.com/reponse-achat.php?r=lanoline>

*2.2.3. Триацилглицерины (нейтральные жиры, глицеролипиды, жиры)



глицерин стеариновая кислота

тристеароилглицерин
(тристеарин)

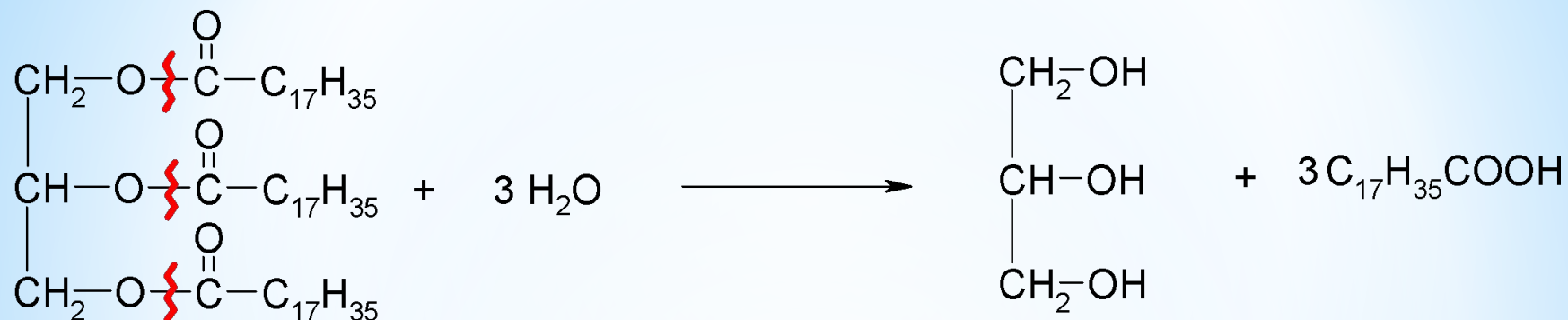
*2.2.3.2. Физические свойства триацилглицеринов

*Обычно твёрдые (как правило насыщенные) триацилглицерины называют жирами, а жидкие (как правило ненасыщенные) - маслами.

*Характерным для многих жиров является наличие двойной температуры плавления: жир плавится при некоторой температуре, затем затвердевает и повторно плавится уже при более высокой температуре. Так трипальмитин плавится при 43°C , а повторно при 65°C . Тристеарин - соответственно при 55° и 72° а триолеин имеет три точки плавления - -32° , -13° и -5.5° .

*2.2.3.3. Химические свойства триацилглицеридов

*2.2.3.3.1. Гидролиз (омыление)



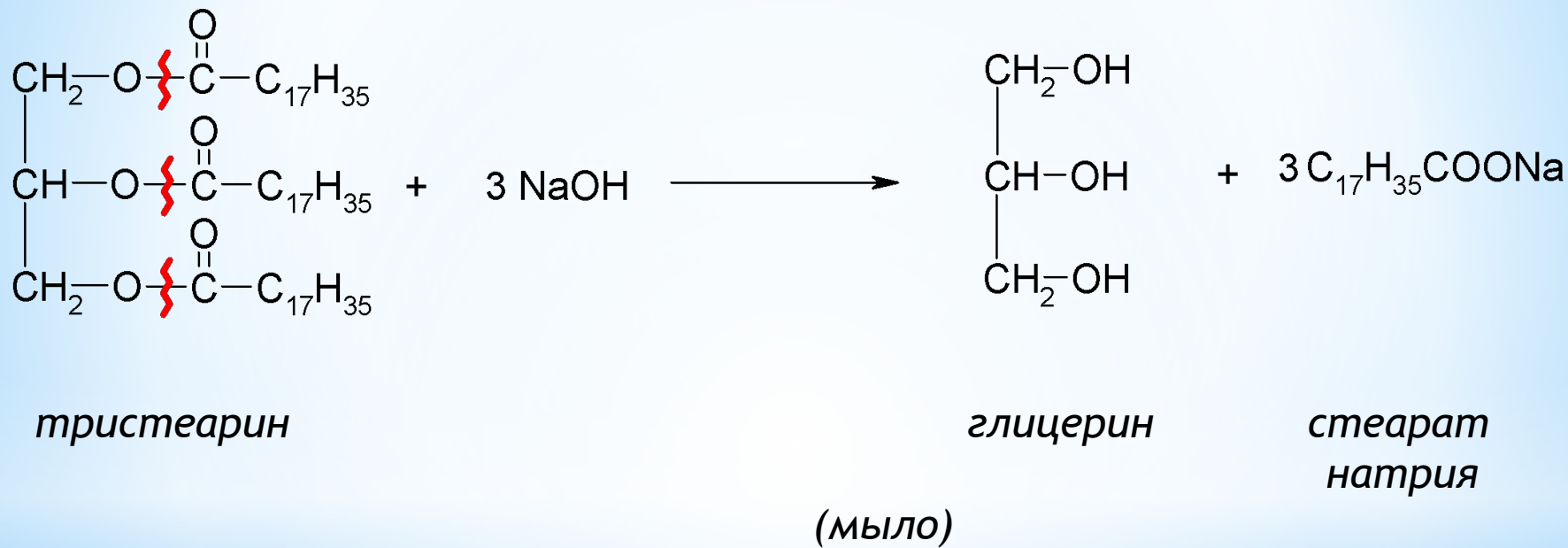
тристеарин

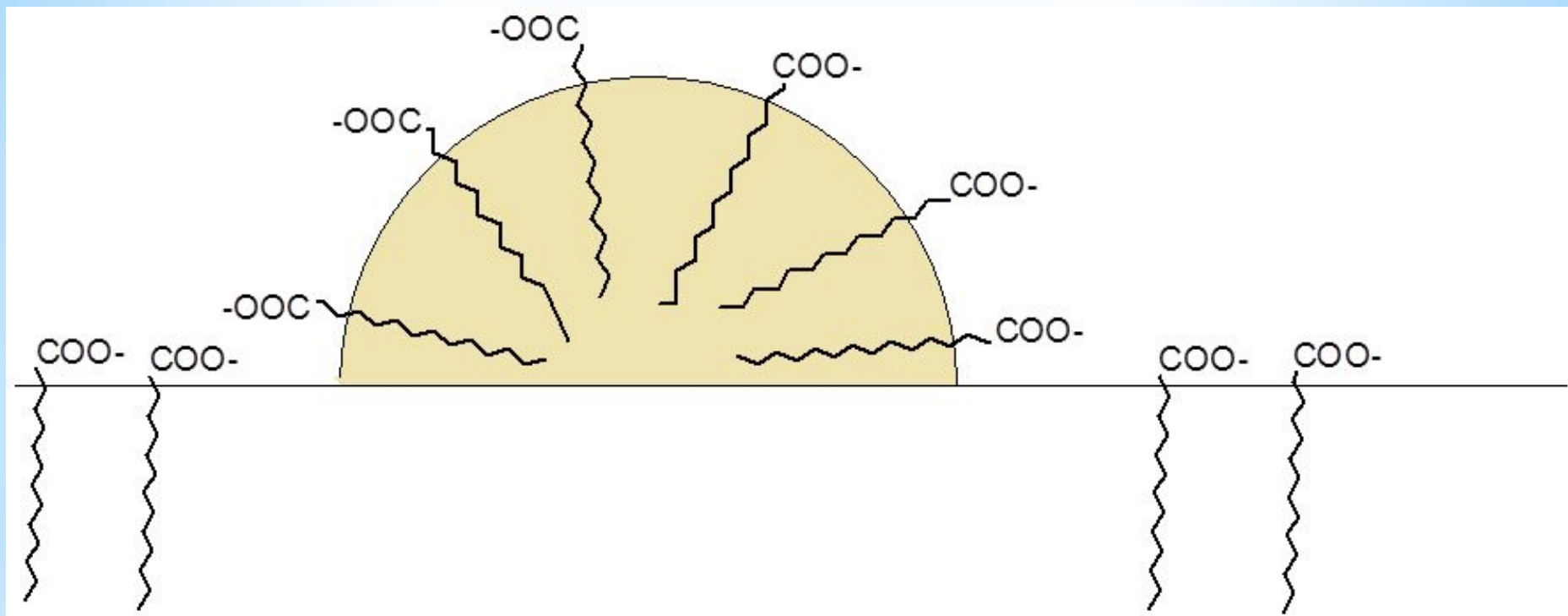
глицерин

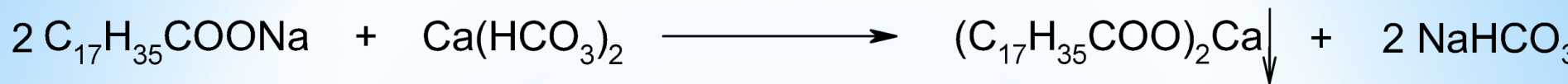
*стеариновая
кислота*

В промышленности такой гидролиз проводится в автоклаве при температуре около 170° и давлении 6-8 атм

* При щелочном гидролизе образуются натриевые или калиевые соли жирных кислот - мыла (отсюда термин омыление):

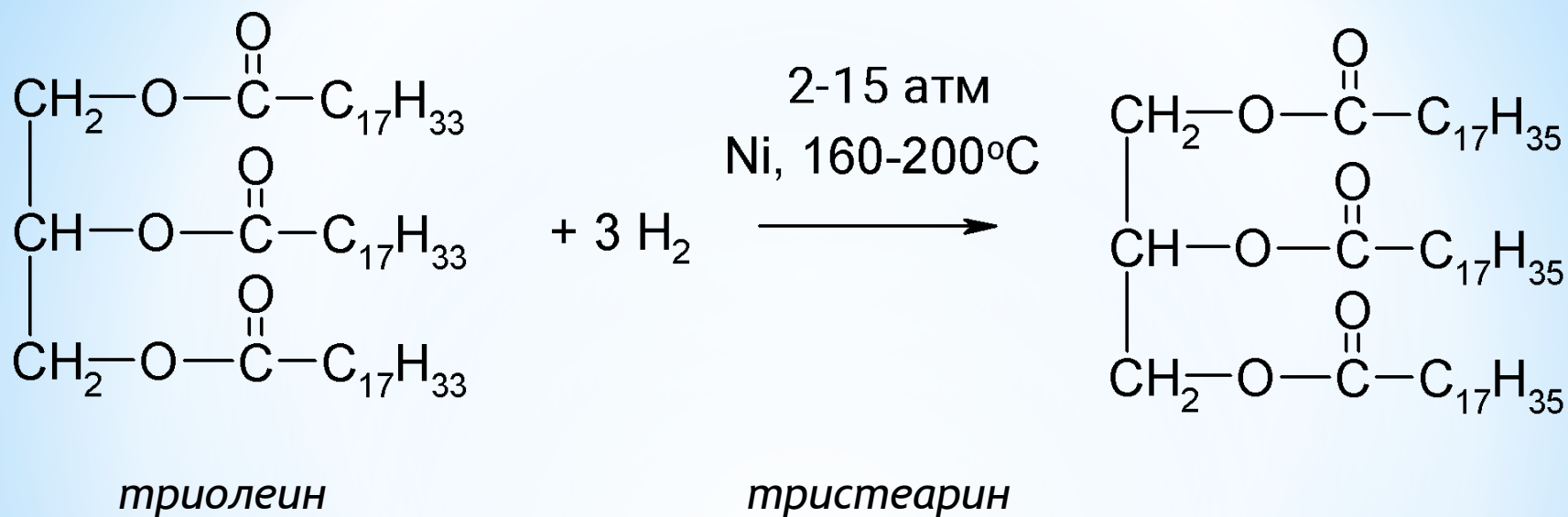




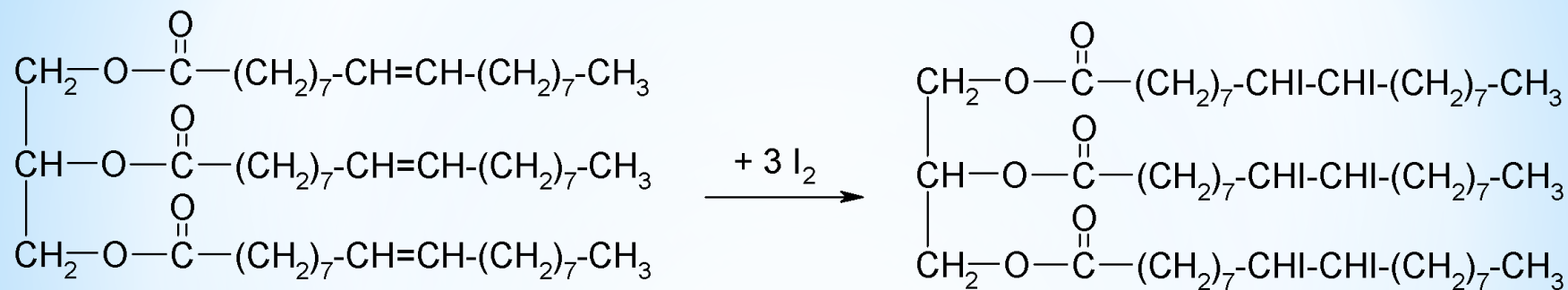


Кальциевые “мыла” и другие “металлические мыла” (Al, Co, Pb, Zn) используются как загустители пластичных смазок и как сиккативы. “Алюминиевое мыло” использовалось как загуститель для приготовления напалма.

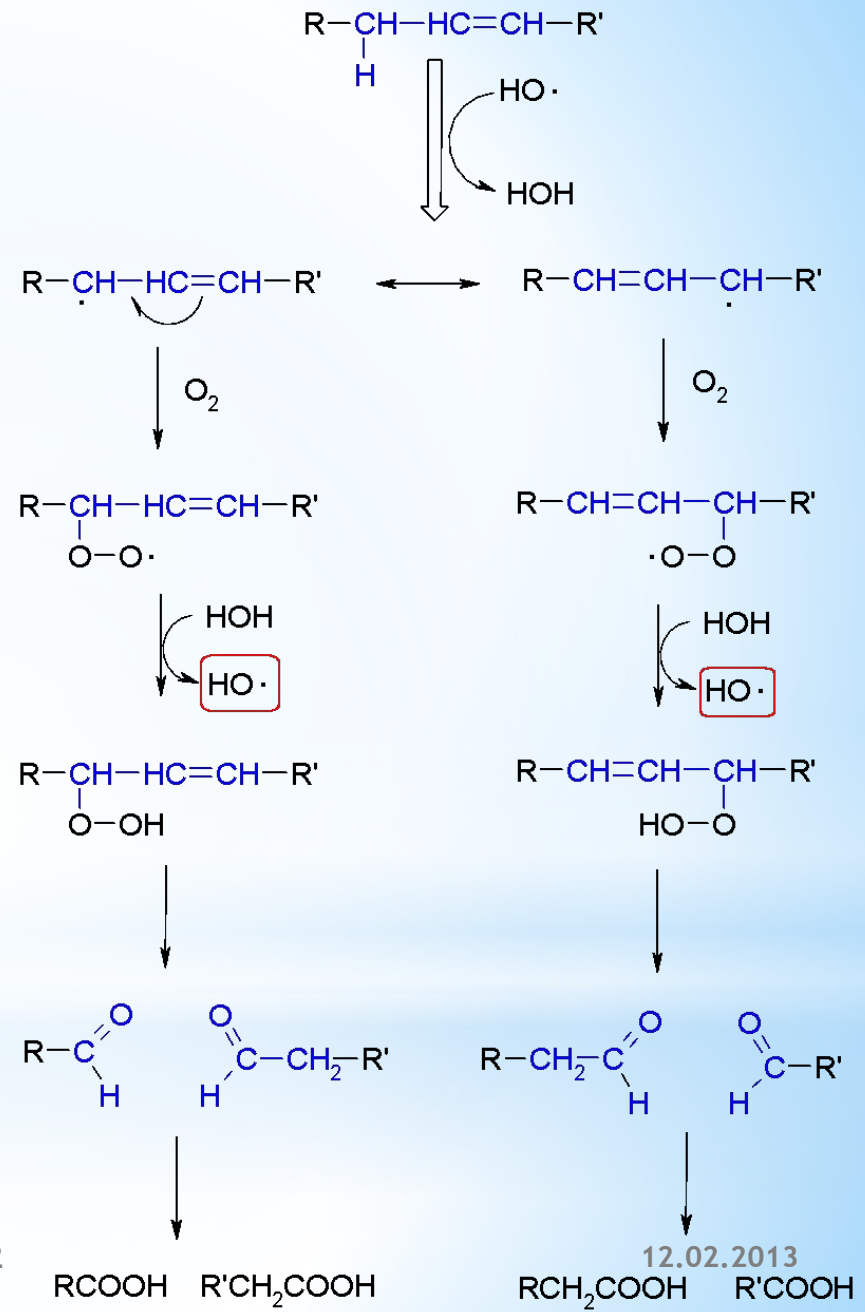
*2.2.3.3.2. Гидрогенизация жиров



*2.2.3.3.3. Присоединение йода



* 2.2.3.3.4. Окисление -
 * перекисное окисление
 липидов (ПОЛ)



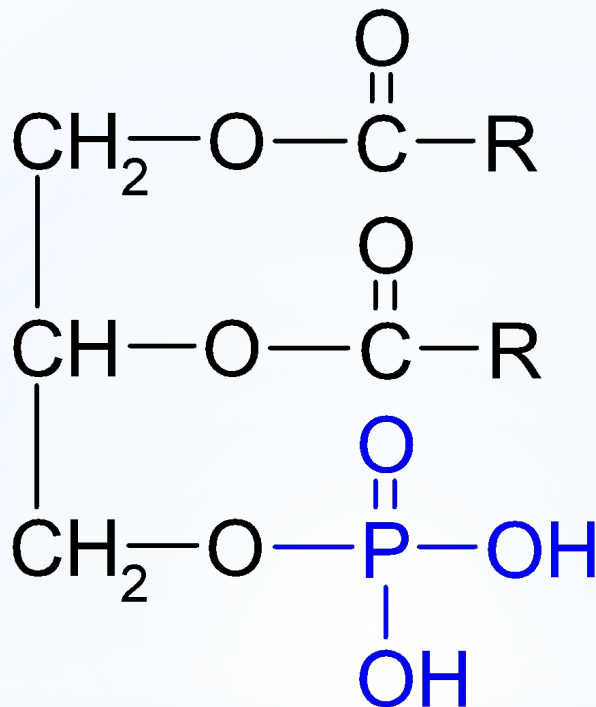
*2.3. Сложные омыляемые липиды

- * При гидролизе сложных липидов образуются жирные кислоты, спирты и ещё какое-либо вещество (фосфорная кислота, холин, этаноламин, серин, инозит, углеводы, серная кислота и т.д.).
- * Как правило, все сложные липиды делят на производные глицерина - глицериды и производные сфингозина - сфинголипиды.

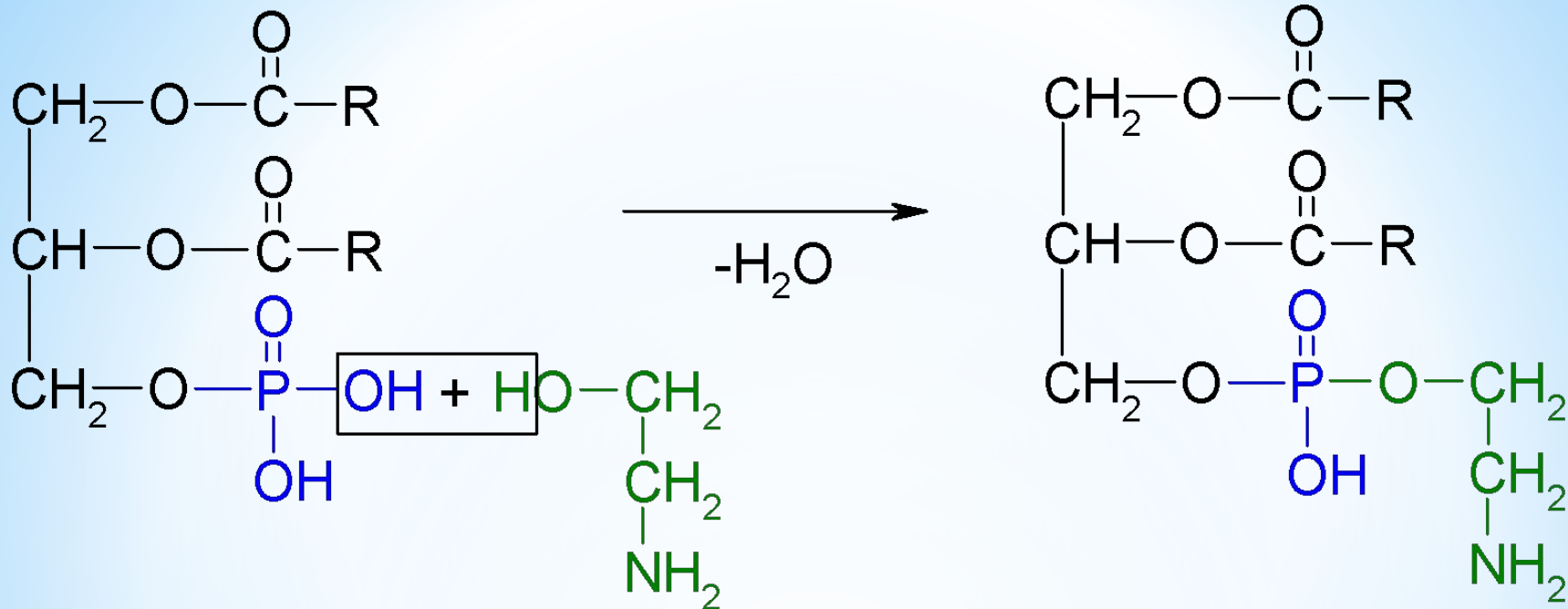
*2.3.1. Глицериды

- **Глицериды**
 - фосфоглицериды
 - лецитины
 - кефалины
 - фосфатидилсерины
 - Другие производные
- гликоглицериды
- другие производные

*2.3.1.1. Фосфоглицериды



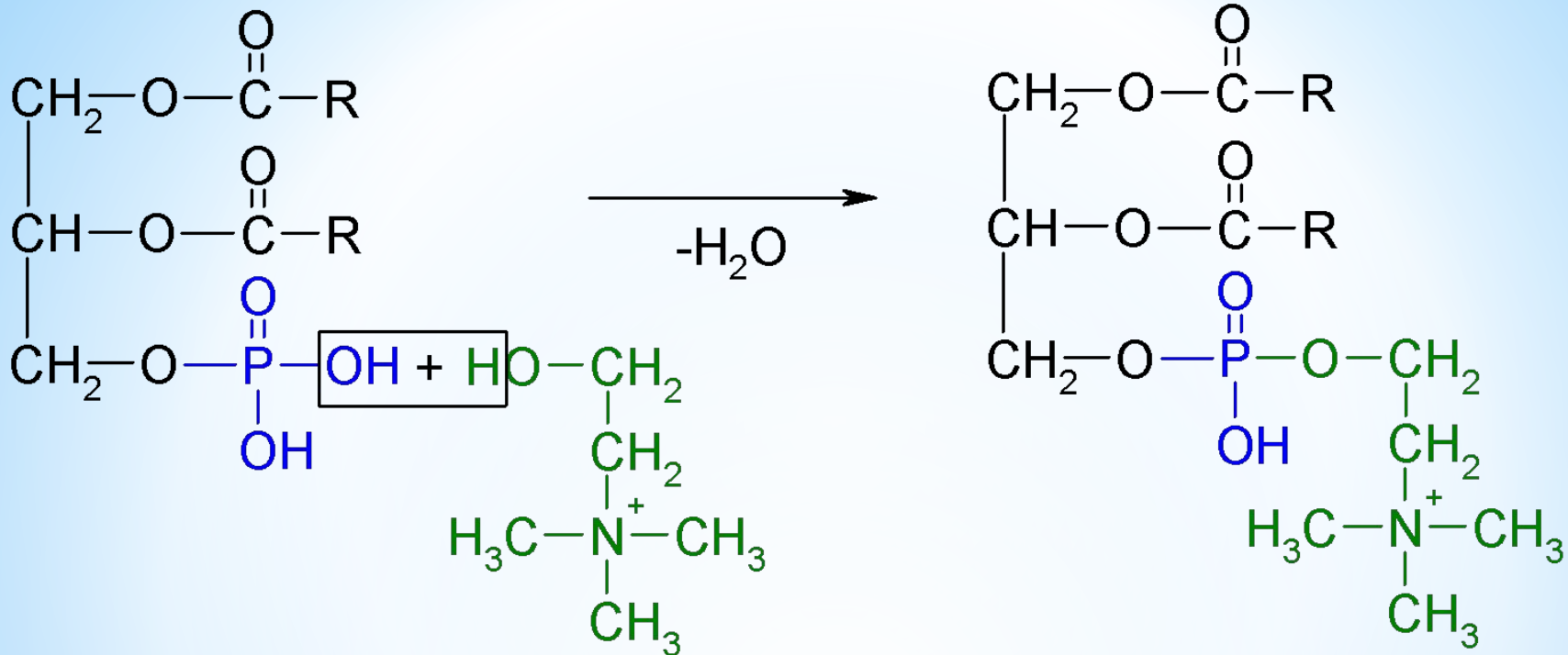
Фосфатидная кислота



фосфатидная кислота

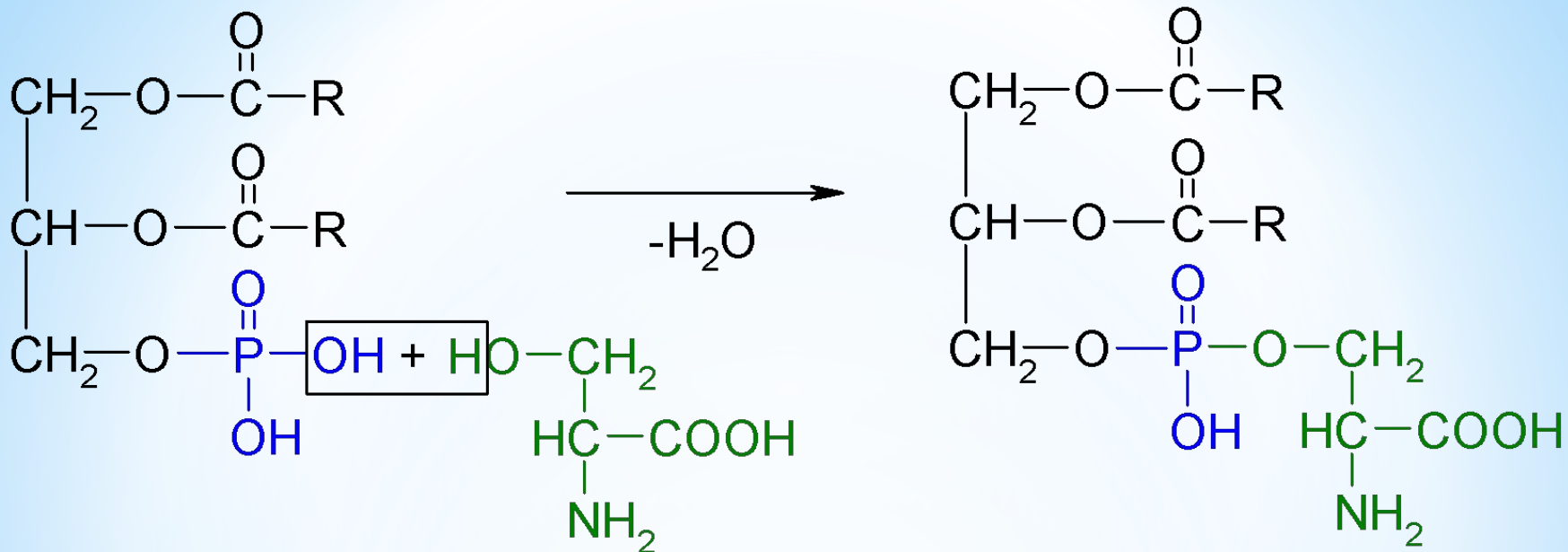
этаноламин

*фосфатидилэтаноламин
(кефалин)*



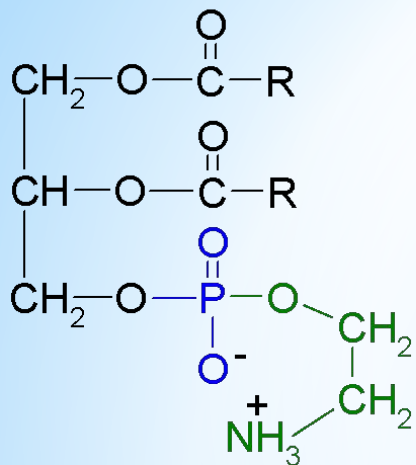
фосфатидная кислота *холин*

фосфатидилхолин (лецитин)

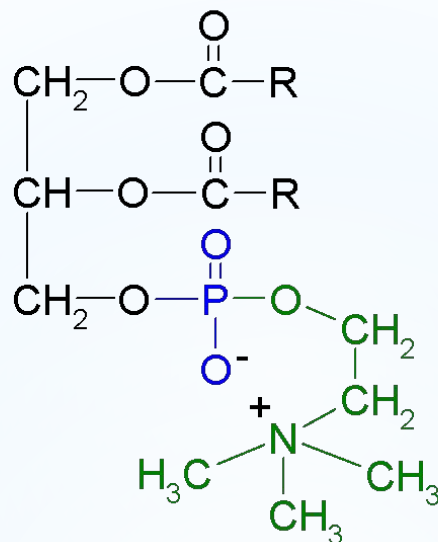


фосфатидная кислота серин

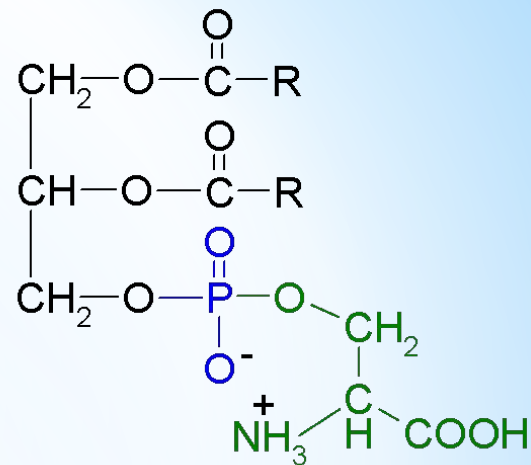
фосфатидилсерин



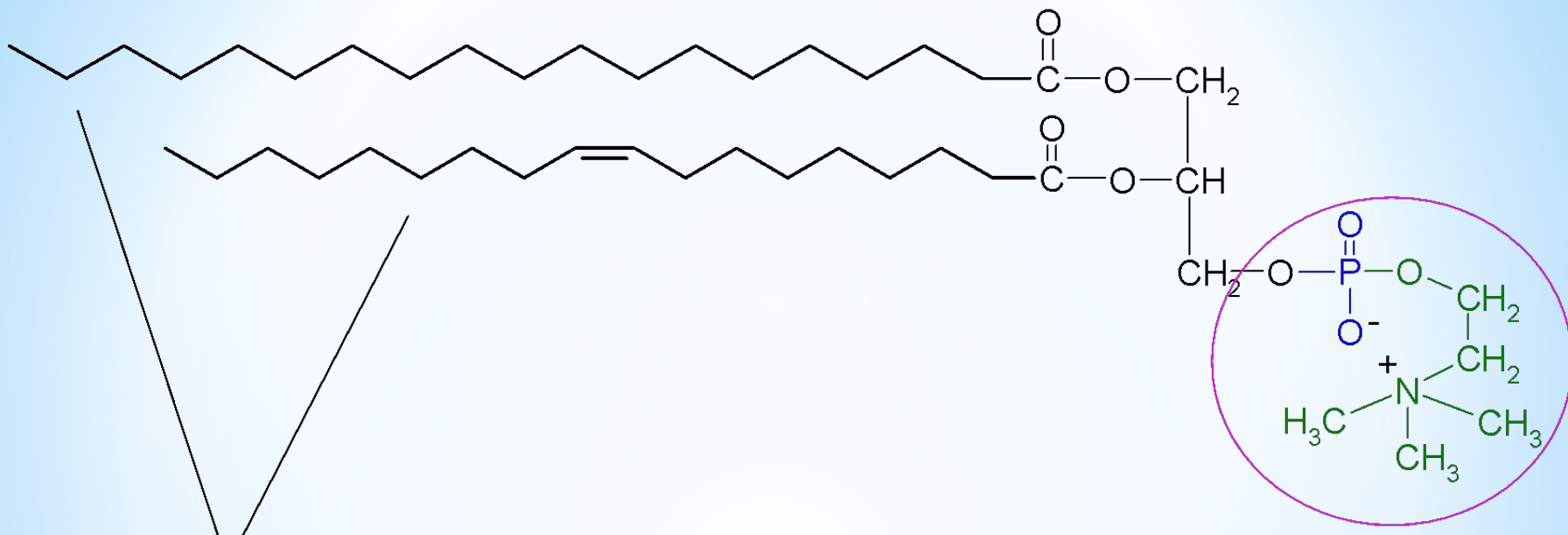
кефалин



лецитин

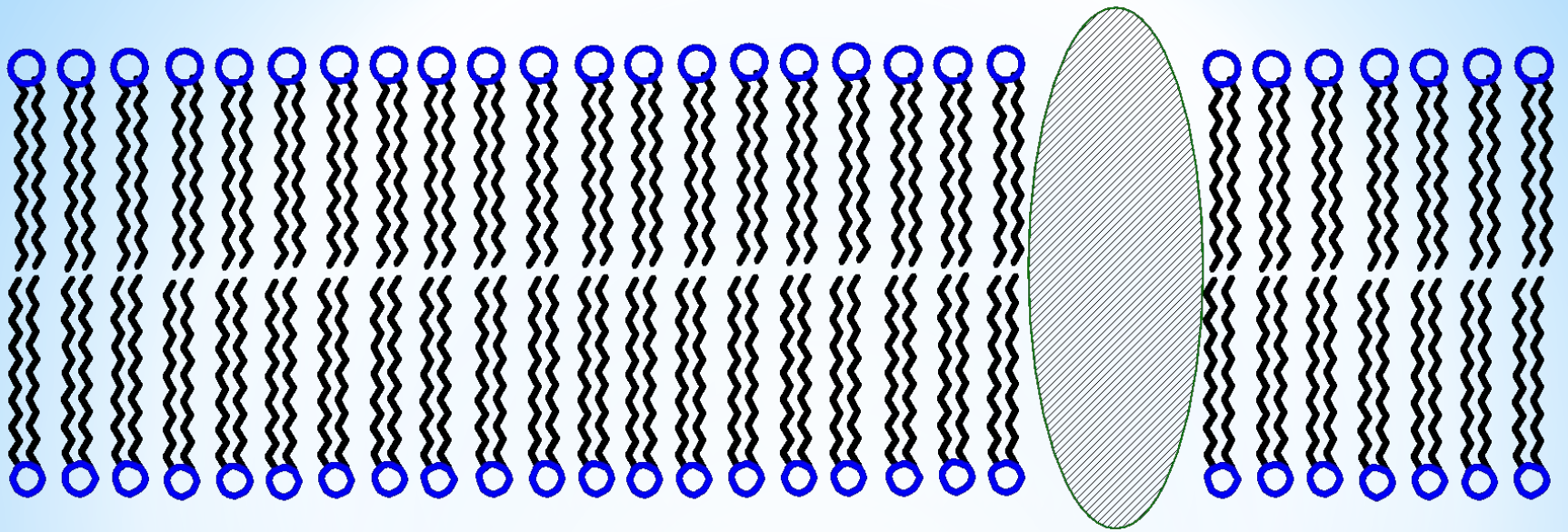


фосфатидилсерин

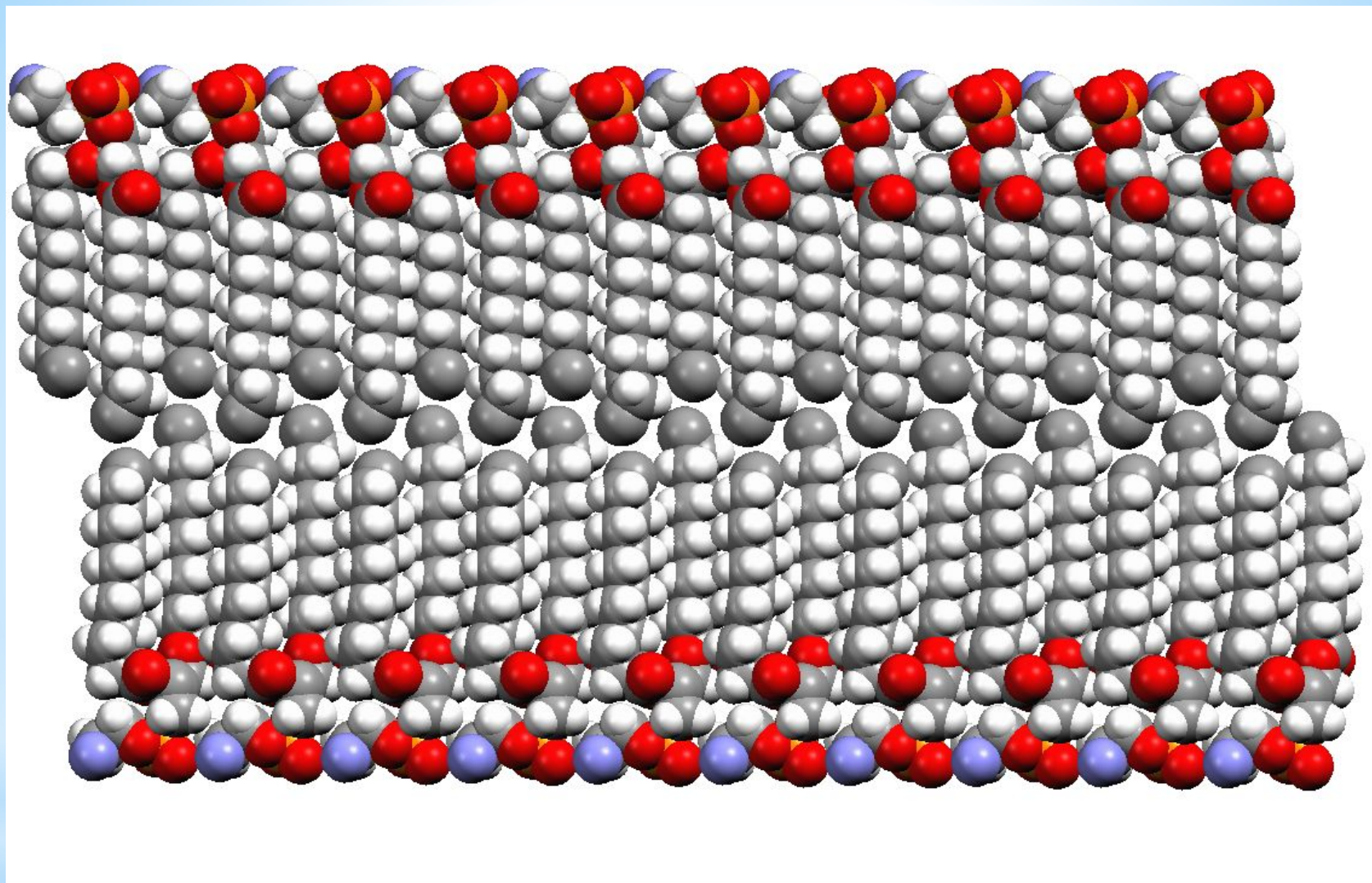


Гидрофобные “хвосты”

гидрофильная “головка”



Жидкостно-мозаичная модель мембраны Зингера-Николсона

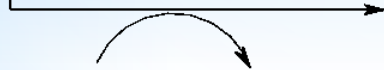
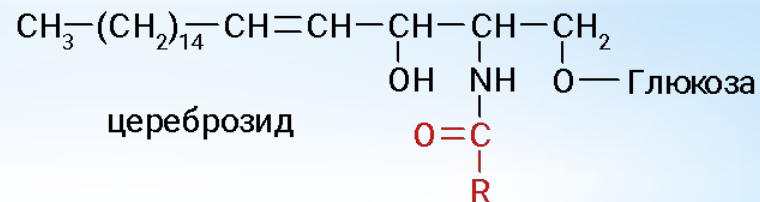
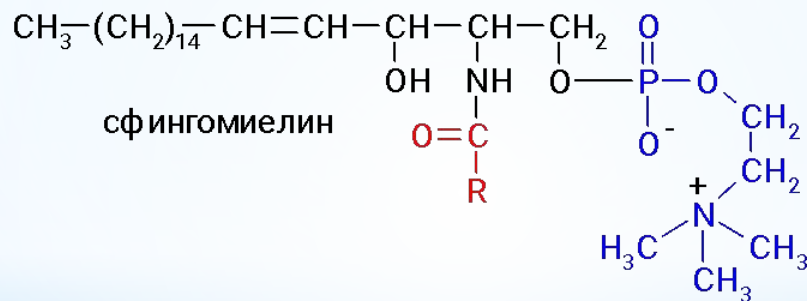
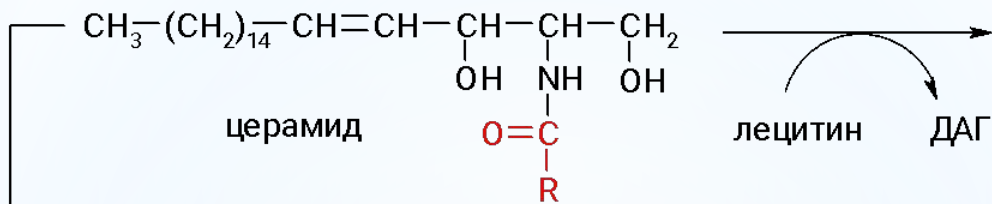
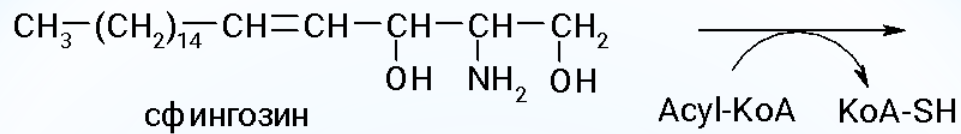


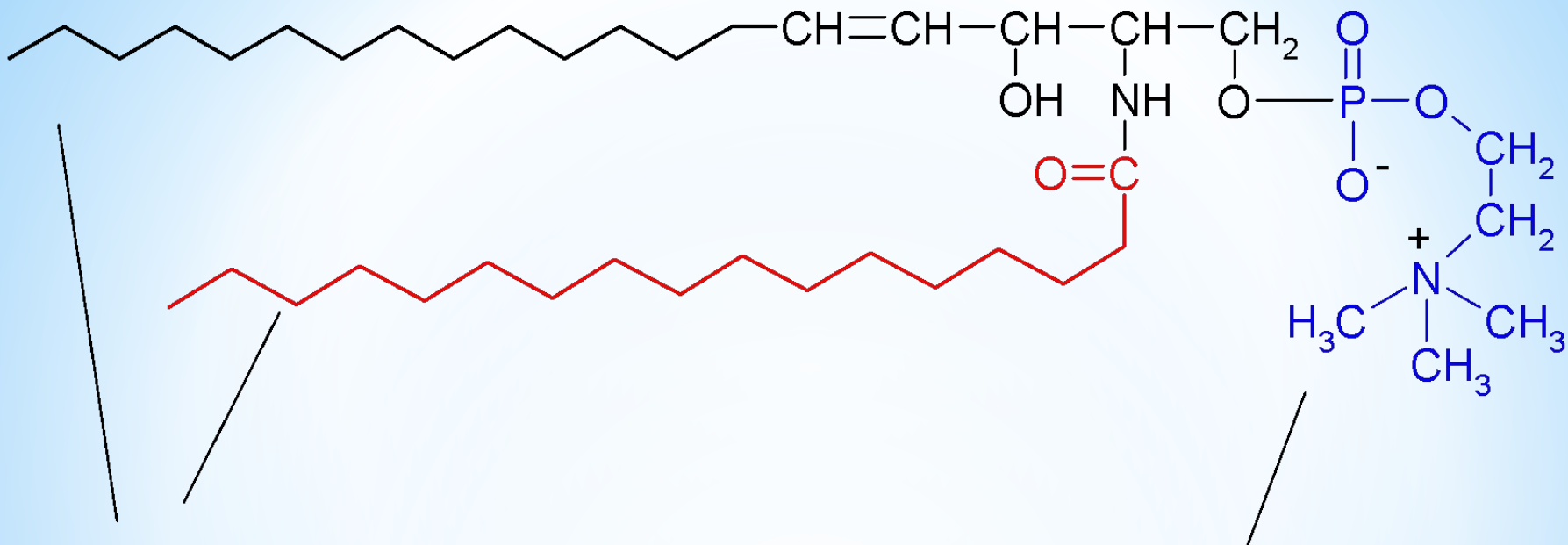
Кристаллическая структура 1,2-лауроилфосфатидилэтаноламина (кефалина)
[M.Elder, P.B.Hitchcock, R.Mason, G.G.Shipley // Proc.R.Soc.London,Ser.A,
1977, Vol. 354, p.157]

Нижник Я.П.

<http://norgchem.professorjournal.ru>

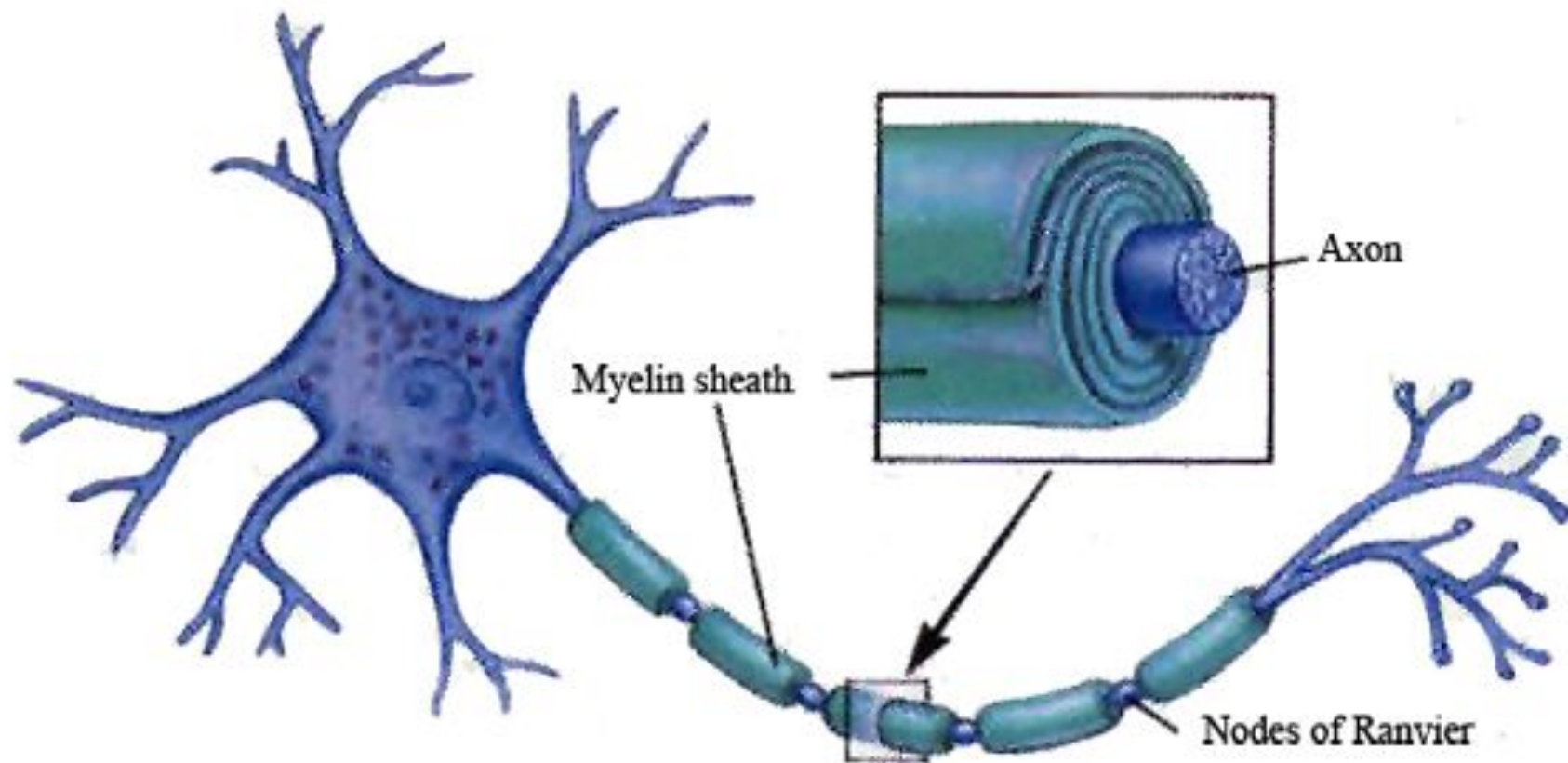
*2.3.2. Сфинголипиды





Гидрофобные "хвосты"

гидрофильная "головка"



<http://images2.ggl.com/images/myelin2.jpg>

**Спасибо
за
Ваше внимание!**