

Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра органічної хімії та фармації

Е. М. Кадикало

ХІМІЯ ЛІПІДІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ ВИБРАНІ ТЕМИ

Луцьк – 2023

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки

(Протокол № 4 від 19 грудня 2022 р.)

Рецензенти:

Піскач Л. В. – кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії та технологій
Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Шемет В. Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства
Луцького національного технічного університету.

Кадикало Е. М. Хімія ліпідів. Конспект лекцій: вибрані теми. Луцьк:
П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2023. 81 с.

Конспект лекцій містить теоретичний матеріал згідно вимогам освітньо-професійної програми «Хімія» і призначений для вивчення дисципліни «Хімія ліпідів» на другому (магістерському) рівні вищої освіти. Структура навчально-методичного видання базується на програмі даної навчальної дисципліни.

Конспект лекцій включає в себе зміст окремих вибраних тем навчальної дисципліни, той необхідний мінімум теоретичного матеріалу, який потрібний для вивчення хімії ліпідів. Теми ілюстровані схемами, таблицями, хімічними формулами ліпідоподібних сполук, які дозволяють глибше зрозуміти і засвоїти матеріал.

Рекомендовано здобувачам другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 102 Хімія.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ.	
СТРУКТУРНІ КОМПОНЕНТИ ЛІПІДІВ	6
1.1. Загальна характеристика ліпідів.	6
1.2. Сучасна хімічна класифікація ліпідів.	8
1.3. Складові компоненти ліпідів.	11
1.3.1. Вищі жирні кислоти	11
1.3.2. Вищі жирні спирти та альдегіди.	15
1.3.3. Вуглеводи	17
1.3.4. Аміноспирти та амінокислоти	19
РОЗДІЛ 2. ПРОСТІ ЛІПІДИ	22
2.1. Нейтральні ліпіди	22
2.1.1. Класифікація та склад жирів	22
2.1.2. Дослідження жирів	29
2.1.3. Нейтральні ліпіди з простим ефірним зв'язком.	30
2.1.4. Нейтральні діольні ліпіди	32
2.2. Стерини та стериди.	34
2.3. Воски	37
РОЗДІЛ 3. СКЛАДНІ ЛІПІДИ	40
3.1. Фосфоліпіди.	40
3.1.1. Гліцерофосфоліпіди	40
3.1.2. Сфінголіпіди	47
3.1.3. Діольні фосфоліпіди.	48
3.1.4. Фосфоноліпіди	49
3.2. Гліколіпіди	49
3.2.1. Глікосфінголіпіди	49
3.2.1.1. Цереброзиди	49
3.2.1.2. Гангліозиди	50
3.2.1.3. Глобозиди	52
3.2.1.4. Сульфатиди	52
3.2.2. Глікогліцероліпіди.	52
3.2.3. Поліпренілфосфатоцукри	53
3.2.4. Ліпополіцукри (<i>гліколіпіди мікроорганізмів</i>)	54
3.3. Сульфоліпіди.	55
3.4. Синтез складних ліпідів	55

РОЗДІЛ 4. ІЗОПРЕНОЇДИ.....	59
4.1. Терпени	59
4.1.1. Монотерпени.....	59
4.1.2. Сесквітерпени	69
4.1.3. Дитерпени.....	72
4.1.4. Тритерпени	73
4.1.5. Тетратерпени.....	76
4.1.6. Політерпени.....	77
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	81

ВСТУП

За своїм змістом пропонований курс передбачає вивчення однієї з основних груп органічних речовин, які входять до складу всіх структурних одиниць живих організмів та рослин – ліпідів. Знання хімії ліпідів передбачає не лише вивчення будови, структури та основних властивостей окремих груп ліпідів, але й розуміння їх впливу на процеси проникності і метаболізму.

Метою даного курсу є формування у здобувачів освіти цілісного уявлення про організацію структури ліпідів та ліпоподібних речовин, їх якісного та кількісного складу; розуміння участі ліпідів у процесах обміну речовин та енергії, а також в утворенні великої групи біологічно активних речовин, які впливають на функціональну діяльність організму.

Вивчення освітнього компоненту «Хімія ліпідів» передбачає вирішення наступних навчальних **завдань**:

- ознайомлення з методами виділення ліпідів з природної сировини та методами їх якісного та кількісного визначення; вивчення шляхів біосинтезу ліпідів та динаміки утворення на їх основі біологічно активних речовин;
- вдосконалення навиків здобувачів освіти виконувати певні хімічні операції з дотриманням правил техніки безпеки;
- сприяння вихованню екологічної культури здобувачів освіти.

Вивчення ОК передбачає формування у здобувачів освіти знань:

- складу, хімічної будови та номенклатури основних класів ліпідів та ліпоподібних речовин;
- їх біологічних функцій в живих організмах, а також фізико-хімічних властивостей;
- методів виділення і дослідження природних ліпідів;
- біологічної дії та використання ліпідів.

На основі цих знань повинні бути сформовані уміння:

- технічно та методично грамотно проводити виділення та визначення ліпідів та ліпоподібних речовин за відомими методиками з використанням прийнятих методів дослідження;
- здійснювати ідентифікацію ліпідів та ліпоподібних сполук за результатами проведених аналізів.

Конспект лекцій має на меті зорієнтувати в процесі підготовки важливих тем ОК «Хімія ліпідів», сприяти використанню матеріалу в усіх областях застосування, а також сприяти організації самостійної роботи здобувачів освіти по засвоєнню теоретичного матеріалу навчальної дисципліни. Тематичний конспект допомагає краще інших аналізувати задану тему, розкривати поставлені питання і вивчати їх з різних сторін.

РОЗДІЛ 1. КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ. СТРУКТУРНІ КОМПОНЕНТИ ЛІПІДІВ

1.1. Загальна характеристика ліпідів

Термін „ліпіди” визначити досить важко, бо він не відноситься до якоїсь окресленої групи сполук, що мають загальні особливості будови.

Ліпідами (від грецьк. *lipos* – жир) називається велика група природних сполук, які відіграють значну роль у життєдіяльності всіх живих організмів (бактерій, рослин, тварин тощо). Разом з білками вони становлять основу структури клітинних і тканинних мембран таких організмів. Ліпіди сприяють утворенню енергетичного резерву (депо) в організмі, захищають тканини від дії води, температури, механічного впливу. Вони впливають на процеси проникності і метаболізму. При останньому із ліпідів утворюється велика група біологічно активних речовин (жовчні кислоти, статеві гормони, гормони кори надниркових залоз, простагландини та інші біорегулятори, деякі вітаміни тощо), які впливають на різну функціональну діяльність організму.

Ліпіди нерозчинні у воді (гідрофобні), добре розчинні в органічних розчинниках (бензині, діетиловому етері, хлороформі та ін.).

Біологічні функції ліпідів визначаються їхньою будовою і фізико-хімічними властивостями. Специфічною властивістю ліпідів є їхня здатність утворювати у водному середовищі емульсії різного ступеня дисперсності та стійкості. Ця властивість має суттєве біологічне значення. Так, від емульгування ліпідів у шлунково-кишковому тракті залежить їх розщеплення та всмоктування. У вигляді емульсії жир знаходиться в крові, лімфі і транспортується до різних органів і тканин, включаючись в обмінні процеси.

Ліпіди відіграють подвійну біологічну роль – енергетичну та структурну. При їхньому розщепленні звільнюється велика кількість енергії. Так, окислення 1 г жиру в організмі людини супроводжується утворенням 35-39 кДж енергії.

Ліпіди як пластичний матеріал, утворюючи комплекси з білками (ліпопротеїни), вуглеводами (гліколіпіди), складають основу структури клітин і тканин. Особливо важливою є роль ліпідів у структурі мембран клітин та клітинних органел – мітохондрій, рибосом, ядра тощо. Мембрани, як відомо, відіграють надзвичайно важливу роль у структурі, обміні та функціях клітини. У кожному типі мембран внутрішня частина являє собою бімолекулярний шар ліпідів, на якому з внутрішньої і зовнішньої сторін розташовані білки, немовби вбудовані з двох боків у ліпідний прошарок. Тому мембрани і вважають багат шаровими або ламелярними структурами. Окрім того, відкладаючись у значних кількостях у підшкірній жировій клітковині, жир відіграє роль термоізолятора, запобігаючи втраті організмом тепла, а також виконує механічну функцію, уберігаючи організм від травмування. Високий вміст ліпідів у клітинах

нервової тканини й особливо головного мозку свідчить про їхню важливу роль у формуванні структури і функцій нервової системи. Як складні ефіри спиртів та вищих жирних кислот, ліпіди є найважливішим джерелом ендогенної води, яка утворюється під час їхнього окислення, тому що з усіх органічних сполук ліпіди містять найбільшу кількість атомів водню.

Ліпіди і продукти їхнього обміну утворюють велику групу біологічно активних сполук, які впливають на метаболізм і структуру клітин і організму в цілому. Це чоловічі й жіночі статеві гормони, гормони кори надниркових залоз (кортикостероїди), простагландини, жовчні кислоти й жиророзчинні вітаміни: А, D, К і Е.

Основні біологічні функції ліпідів у вільному стані відображає табл. 1:

Таблиця 1

Функція	Характеристика функції	Ліпіди, котрі здійснюють функцію
Емульгуюча	Амфіфільні ліпіди є мульгаторами. Розміщуючись на поверхні фаз масло-вода, стабілізують емульсії і перешкоджають їх розшаруванню	Фосфогліцероли, жовчні кислоти є емульгаторами для ацилгліцеролів. Фосфогліцериди стабілізують розчинність холестеролу
Енергетична	При розщепленні 1 г ліпідів виділяється 39,1 кДж енергії. Це більше ніж під час окислення 1 г вуглеводів і білків разом узятих	Ацилгліцероли, вільні жирні кислоти
Структурна	Ліпіди входять до складу білково-ліпідного бішару клітинних мембран і субцелюлярних утворень	Фосфоліпіди (фосфогліцерол-дисфінгомієліни), холестерол та його ефіри
Механічна	Ліпіди сполучної тканини, яка утворює капсули внутрішніх органів, і підшкірної жирової тканини, захищають органи від зовнішніх пошкоджень	Триацилгліцероли
Тепло-ізолююча	Ліпіди підшкірної жирової клітковини зберігають тепло завдяки їх низькій теплопровідності	Триацилгліцероли
Транспортна	Беруть участь у транспорті речовин (н-д, катіонів) через ліпідний шар біомембран, переносять ліпіди з кишківника в кров, утворюючи холеїнові комплекси	Фосфоліпіди, жовчні кислоти
Електро-ізолююча	Є своєрідним електроізолюючим матеріалом у мієлінових оболонках	Сфінгомієліни, глікосфінголіпіди

	клітин	
Функція розчинника	Деякі ліпіди є розчинниками для інших ліпідних речовин	Жовчні кислоти розчинники вітамінів у кишечнику
Гормональна	Усі стероїдні гормони, які виконують різноманітні специфічні функції	Стероїди, ізопреноїди, похідні есенціальних жирних кислот (олеїнова, лінолева, ліноленова арахідонова)
Вітамінна	Усі жиророзчинні вітаміни (А, D, Е, К) і вітаміноподібні речовини (Р, убіхінон або кофермент Q)	Стероїди, ізопреноїди, похідні есенціальних жирних кислот (олеїнова, лінолева, ліноленова арахідонова)

1.2. Сучасна хімічна класифікація ліпідів

Класифікація ліпідів. До складу ліпідів входять доволі різні за хімічною будовою структурні компоненти – вищі карбонові кислоти (ВКК), відомі за історичною назвою жирні кислоти, вищі спирти (ВС) та альдегіди, аміноспирти, гліцерол, діоли, поліоли, вуглеводи, неорганічні кислоти (фосфатна), які утворюють здебільшого відповідні естери, а також етери та інші похідні. Така структурна різноплановість ліпідних речовин значно ускладнює їхню хімічну класифікацію. Крім того, загальною рисою ліпідів є їхня нерозчинність у воді та розчинність в органічних розчинниках (нижчих спиртах, діалкілових етерах, хлороформі та інших галогеноалканах, оліях, бензині). На цій загальній властивості ґрунтується історичне віднесення до ліпідів таких сполук, як ВКК та їх естери (жири), ВС та їх естери з ВКК (воски), інші естери вищих карбонових кислот з аміно- і терпеновими спиртами, ізопреноїди, стероїди, простагландини тощо.

Існують три основні класифікації ліпідів:

- біологічна або фізіологічна,
- фізико-хімічна,
- хімічна (структурна).

За біологічною класифікацією ліпіди поділяють на *резервні* (запасні) і *конституційні* або *структурні* (цитоплазматичні). Резервні ліпіди відкладаються переважно в підшкірній жировій тканині, сальнику, брижі, печінці, м'язовій тканині і складають у людини близько 10-15 % маси тіла. Однак кількість резервних ліпідів може значно змінюватися залежно від режиму харчування, інтенсивності фізичного навантаження, стану організму та інших причин. При ожирінні кількість жиру може досягати 25-35 %, а іноді навіть 50 % маси тіла. Резервні ліпіди за своєю хімічною структурою належать, головним

чином, до ацилгліцеролів. Вони являють собою енергетичний резерв організму, використовуючи його по мірі необхідності.

Конституційні ліпіди є структурними компонентами цитоплазми і змінюються в процесі життєдіяльності дуже мало, навіть у випадках крайнього виснаження організму. Ці ліпіди не мають такої енергетичної цінності, як резервні ліпіди. Це переважно складні ліпіди, і у вигляді ліпопротеїнів вони складають основу клітинних структур і субклітинних утворень.

Фізико-хімічна класифікація враховує ступінь полярності ліпідів. За цією ознакою ліпіди поділяються на: *нейтральні (неполярні)* та *полярні* ліпіди. До першого типу належать ліпіди, які не мають заряду, а до другого – ліпіди, які несуть заряд і мають виразні полярні властивості, н-д фосфоліпіди, жирні кислоти. Деякі ліпіди мають певні структурні особливості, які зумовлюють їх важливі біологічні властивості. Деякі ліпіди мають певні структурні особливості, які зумовлюють їх важливі біологічні властивості. У більшості випадків вони представлені іонними або полярними похідними вуглеводнів і належать до класу речовин, які називаються *амфіфілами*.

Амфіфіли («амфі» – обидва, з двох кінців (грецьк.), «філи» – прихильність, спорідненість) містять полярні або іонні гідрофільні групи, а також гідрофобні неполярні вуглеводневі групи. Властивості амфіфілів значною мірою визначаються природою цих груп. Так, н-д нейтральні жири відзначаються низькою полярністю і мають дуже малу спорідненість з водою. Інші ліпіди, такі як фосфогліцероли і сфінголіпіди, більш полярні; внаслідок виразних амфіфільних властивостей вони входять до складу основних структурних компонентів різних біологічних мембран. Ці фізико-хімічні особливості різних ліпідів зумовлюють їх різноманітні біологічні функції.

За будовою і здатністю до гідролізу ліпіди поділяють на *омілювані* (жири, воски, складні ліпіди) і *неомілювані* (ізопреноїди, каротиноїди, простагландини тощо). Омілювані ліпіди під час гідролізу утворюють декілька структурних компонентів, а під час взаємодії з лугами – солі жирних кислот (мила).

Хімічна класифікація. За хімічним складом ліпіди поділяють на *прості* і *складні*.

В основу сучасної хімічної класифікації ліпідів покладений принцип структурної подібності речовин, згідно з яким ліпіди і сполуки ліпідної будови поділяються на групи:

1. Прості ліпіди – у хімічному відношенні є складними ефірами різних спиртів та жирних кислот. Залежно від спиртового компонента, вони діляться на такі підгрупи:

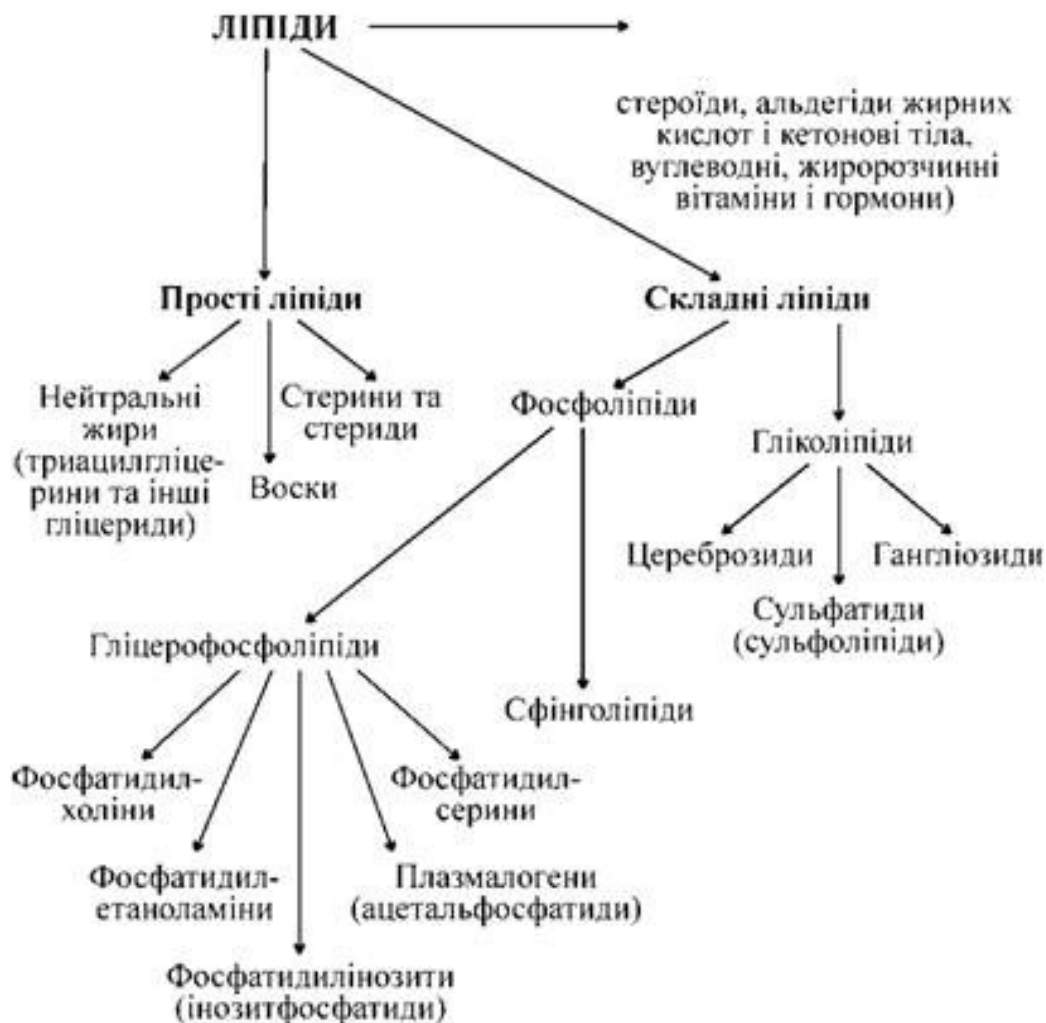
- нейтральні жири або ацилгліцероли (стара назва «гліцериди», зараз IUPAC не рекомендована) – складні ефіри трьохатомного спирту гліцеролу та вищих жирних кислот;

- стерини і стериди. Стерини – одноатомні циклічні спирти. Стериди – складні ефіри одноатомних циклічних спиртів і вищих жирних кислот;
- воски (цериди) - складні ефіри вищих одноатомних спиртів і вищих жирних кислот.

2. Складні ліпіди – це також ефіри вищих жирних кислот і спиртів, але на відміну від простих ліпідів, вони мають у своїй структурі ряд інших компонентів (азотисті сполуки, залишки фосфорної або сірчаної кислот, вуглеводи тощо). До складних ліпідів відносяться:

- фосфоліпіди (фосфатиди) – складні ефіри спиртів (гліцеролу або сфінгозину) і жирних кислот. Окрім того, до їх складу входять залишки фосфатної кислоти і азотисті сполуки (холін, етаноламін, серин);
- гліколіпіди – складні ефіри аміноспирту сфінгозину та жирних кислот, зв'язані з вуглеводами (глюкоза, галактоза). Деякі з гліколіпідів містять нейрамінову кислоту і галактозамін;
- сульфоліпіди – подібні, до гліколіпідів, але мають у своєму складі залишок сульфатної кислоти.

Хімічну класифікацію ліпідів можна представити у вигляді **схеми**:



3. Похідні ліпідів. Ця група речовин включає різноманітні сполуки, котрі близькі до ліпідів за будовою і фізико-хімічними властивостями. До них належать такі речовини, як насичені і ненасичені жирні кислоти, вищі спирти, а також каротини, жиророзчинні вітаміни (А, D, Е, К) та ін.

Окремо можна виділити такі групи ліпоїдних сполук:

Ізопреноїди (терпени, каротини, вітаміни А).

Стероїди (стероли, ацилстероли, жовчні кислоти, гормони, аглікони стероїдних сапонінів, аглікони серцевих глікозидів).

Простагландини, тромбоксани, лейкотриєни, ліпоксини.

Інші ліпоподібні речовини (жиророзчинні вітаміни D і Е, естери вищих карбонових кислот і гліколів, етери вищих спиртів і гліколів тощо).

Зазначимо, що іноді до ліпідів відносять, як правило, тільки групи простих і складних речовин (естерів та етерів на основі ВКК, ВС і альдегідів, гліколів, гліцеролу, поліолів та інших азотовмісних і терпенових спиртів) і не включають до них інші вищенаведені групи. Тобто нині єдиної системи класифікації ліпідних сполук практично немає.

Віднесення до ліпідів сполук ізопреноїдної будови, стероїдів, простагландинів, деяких жиророзчинних вітамінів тощо є дискусійним і остаточно ще не вирішеним питанням.

Зауважимо, що до складних ліпідів інколи безпосередньо відносять сполуки стероїдної будови, а до простих ліпідів (жирів) – ізопреноїди, простагландини та подібні до них за хімічною структурою речовини внаслідок їхньої нерозчинності у воді. З погляду структурної аналогії це не зовсім коректно і краще їх розглядати окремо як ліпідні сполуки відповідної будови. Крім того, існує поділ ліпідів на дві великі групи – полярні і нейтральні (неполярні), залежно від наявності в їхніх молекулах залишків фосфатної кислоти, але такий підхід не дозволяє покласти в його основу структурну подібність.

1.3. Складові компоненти ліпідів

1.3.1. Вищі жирні кислоти

Оскільки жири є складними ефірами гліцеролу і жирних кислот, то їх різноманітність залежить переважно від природи і властивостей жирних кислот, які входять до складу їх молекули.

Вищі жирні кислоти є основними гідрофобними компонентами простих і складних ліпідів. Із різних ліпідів виділено понад 200 жирних кислот. Вони відрізняються між собою довжиною зв'язків, а також замісниками (окси-, кето-, циклічні структури). Більшість жирних кислот, які входять до складу жирів, мають нерозгалужений карбоновий ланцюг і парну кількість атомів Карбону. У природі жирні кислоти у вільному стані зустрічаються рідко.

Проте, утворюючи *ефірні* чи *амідні зв'язки*, вони входять до складу різних класів ліпідів, зазначених вище, а також багатьох проміжних продуктів метаболізму ліпідів. Серед них можуть бути насичені кислоти (масляна, капронова, пальмітинова, стеаринова) і ненасичені, які мають різну кількість подвійних зв'язків: один (олеїнова), два (лінолева), три (ліноленова), чотири (арахідонова).

Нині відомо понад 500 природних насичених і ненасичених карбонових кислот, найпоширеніші з яких у складі жирів подано у табл. 2 і 3.

Для полегшення запису ВКК застосовують позначення їхніх формул на зразок 16:0. Такий запис означає, що кислота має 16 атомів Карбону і не містить подвійних зв'язків, отже, це є пальмітинова кислота VIII. Формула 18:1 9с означає, що кількість атомів Карбону становить 18, існує один подвійний зв'язок при атомі Карбону С9 *цис*-конфігурації (с), тобто ця кислота є олеїною XXI. Відповідно *транс*-конфігурація позначають *t*, потрійний зв'язок – *a*, подвійний зв'язок невизначеної конфігурації – *e*. Наприклад, елаїдинову кислоту XXII записують як 18:1 9t, α-ліноленову XXIX – 18:3 9с 12с 15с, арахідонову XXXII – 20:4 5с 8с 11с 14с. Положення функціональної групи у позначенні – при відповідному атомі Карбону. Так, рицинолева кислота XXIII, або 12-гідрокси-*цис*-9-октадеценева, записується 12-ОН 18:1 9с.

З табл. 2 і 3 видно, що наведені ВКК практично всі є нерозгалуженими, з парною кількістю атомів Карбону. Найчастіше до складу природних сполук входять кислоти С₁₆, С₁₈, С₂₀ і С₂₂.

Насичені вищі карбонові кислоти характеризуються динамічнішою конформацією завдяки здатності метиленових груп вільно обертатися навколо простих зв'язків. Тому їхні молекули перебувають як у зигзагоподібному стані, так і у вигляді компактних клубків, що має важливе значення для біологічних систем.

Таблиця 2

Вищі насичені карбонові кислоти

№ з/п	Формула	Номенклатура		Скорочене хімічне позначення
		IUPAC	тривіальна	
I	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH (C ₄)	Бутанова	Бутиратна (масляна)	4:0
II	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH (C ₆)	Гексанова	Капронова	6:0
III	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH (C ₈)	Октанова	Каприлова	8:0
IV	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH (C ₁₀)	Деканова	Капринова	10:0
V	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH (C ₁₂)	Додеканова	Лауринова	12:0
VI	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH (C ₁₄)	Тетрадеканова	Міристинова	14:0
VII	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH(OH)COOH (C ₁₄)	2-Гідрокси-тетрадеканова	Церебронова (α-гідрокси-лігноцерінова)	14:0 (2 OH)
VIII	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH (C ₁₆)	Гексадеканова	Пальмітинова	16:0

XXXI	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ (C ₂₀)	<i>цис-цис-цис-</i> 8,11,14- Ейкозатриєнова	Дигомо-γ-ліноленова	20:3 (8 <i>цис</i> , 11 <i>цис</i> , 14 <i>цис</i>)
XXXII	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ (C ₂₀)	<i>цис-цис-цис-цис-</i> 5,8,11,14- Ейкозатетраєнов а	Арахідонова	20:4 (5 <i>цис</i> , 8 <i>цис</i> , 11 <i>цис</i> , 14 <i>цис</i>)
XXXIII	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ (C ₂₂)	4,8,12,15,19- Докоза- пентаєнова	Клупанононова	

Ненасичені ВКК у свою чергу поділяються на моноєнові та полієнові залежно від кількості подвійних зв'язків. Для моноєнових кислот характерна здебільшого *цис*-конфігурація. Наявність *цис*-конфігурації має важливе біологічне значення, оскільки вона сприяє утворенню фіксованого вигину молекули ВКК, що має певні наслідки для агрегатного стану та будови клітинних мембран, до складу яких вони входять.

Для полієнових кислот кількість подвійних зв'язків коливається від двох до шести, їм притаманна здебільшого також *цис*-конфігурація. У полієнових кислотах подвійні зв'язки бувають як ізольовані один від одного метиленовою групою, так і спряжені. Полієнові кислоти завдяки кільком вигинам характеризуються значною жорсткістю своєї структури, що також відіграє певну роль при побудові мембран.

Серед ненасичених кислот заслуговує на увагу олеїнова ХХІ, яка входить до складу багатьох рослинних олій, лінолева ХХVІІІ – основний компонент лляної олії, ліноленова ХХІХ – основна ВКК соняшникової, соєвої та інших олій, α-олеостеаринова ХХХ – основний компонент тунгової олії тощо. Полієнові арахідонова ХХХІІ і дигомо-γ-ліноленова ХХХІ кислоти є попередниками таких ейкозаноїдів, як простагландини і лейкотриєни в процесах біосинтезу.

У природних ліпідах зустрічаються також і незвичайні за будовою кислоти на зразок лактобацилової ХІІ, що входить до складу бактеріальних ліпідів, *транс*-вакценової ХХV. Інша циклічна кислота хаульмугрова ХХ міститься в олії насіння рослин родини *Flacourtiaceae*. Відома розгалужена оптично активна туберкулостеаринова ХІ кислота, яка міститься в туберкульозній палочці. До складу жирів кашалотів входить інша розгалужена 7-метил-7-гексадеценева кислота тощо. Крім того, виявлені численні (близько 60) гідроксикислоти, що містяться в ліпідах молока, вовни, головного мозку, рослинах. Так, (2)- і (3)-гідроксигексадеканові й відповідні октадеканові кислоти входять до складу бактеріальних клітин; у деяких рослинах міститься рицинолева кислота ХХІІІ. У природних ліпідах знайдені також епоксидні, фурановмісні похідні ВКК.

Важливим є те, що такі кислоти, як лінолева та ліноленова, в організмі тварин і людини не синтезуються і потрапляють тільки з їжею. Вони необхідні для синтезу *in vivo* простагландинів і тромбоксанів, формування відповідних мембран тощо. Тому їх називають *незамінними карбоновими кислотами*. Такі незамінні

кислоти розглядають як вітаміни під назвою *вітаміни F* (від англ. *fat* – жир). Спершу тільки лінолеву і α -ліноленову кислоти відносили до незамінних жирних кислот (*есенціальних жирних кислот*), які не синтезуються в організмах тварин, і відсутність яких в їжі викликає симптоми недостатності.

Далі до есенціальних почали приєднувати сполуки із загальною формулою:



які мають від 18 до 24 атомів Карбону і *цис*-конфігурацію (табл. 4), бо іноді ці кислоти утворюються в живому організмі, тобто у точному значенні слова не є незамінними.

Ненасичені кислоти мають подвійні зв'язки в *цис*-конфігурації. У формі *транс*-ізомерів перебувають кислоти, отримані в результаті гідрогенізації рослинних жирів, але на відміну від *цис*-ізомерів вони не володіють властивостями есенціальних жирних кислот і не впливають на ліпопротеїди плазми крові.

Таблиця 4

Біохімічне позначення структури незамінних жирних кислот, загальна формула яких $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_y(\text{CH}_2)_z\text{COOH}$

x	y	z	Кислота		
			Назва	Скорочене позначення	Джерело отримання
4	2	6	Лінолева	18:2 ω -6	Жирні олії
1	3	6	α -Ліноленова	18:3 ω -3	—>—
7	1	11	Ерукова	22:1 ω -9	—>—
4	4	2	Арахідонова	20:4 ω -6	Тваринні жири
1	4	3	6,9,12,15-Октадекатетраєнова	18:4 ω -3	—>—
4	3	5	8,11,14-Ейкозатрисєнова	20:3 ω -3	—>—
1	5	2	5,8,11,14,17-Ейкозапентасєнова	20:5 ω -3	Риб'ячий жир
1	6	1	4,7,10,13,16,19-Докозагексєнова	22:6 ω -3	—>—

При метаболізмі незамінних жирних кислот положення найбільш віддаленого від групи $-\text{COOH}$ подвійного зв'язку залишається незмінним, тому біохіміки почали застосовувати нові позначення, в яких записують загальну кількість атомів Карбону, подвійних зв'язків і положення найбільш віддаленого подвійного зв'язку, наприклад для α -ліноленової кислоти 18:3 ω -3. Таким чином з'явилися певні біогенетичні родини кислот, які називають ω -3, ω -6, ω -9 ненасиченими кислотами, що вказує на шлях їх біосинтезу і метаболізму.

1.3.2. Вищі жирні спирти та альдегіди

Спиртовим компонентом більшості нейтральних жирів виступає **гліцерол**. Це триатомний спирт. У структурі гліцеролу відсутній асиметричний атом Карбону. Він розчинний у воді та етанолі і нерозчинний або слабо розчинний в органічних розчинниках. Гліцерол утворює ефіри з жирними кислотами типу

гліцеролів (ацилгліцеролів), які називають також *нейтральними ліпідами*. Ацилгліцероли поділяються на моно-, ди- та три- ацилгліцероли, які містять відповідно один, два і три ефіров'язані ацили (RCO–).

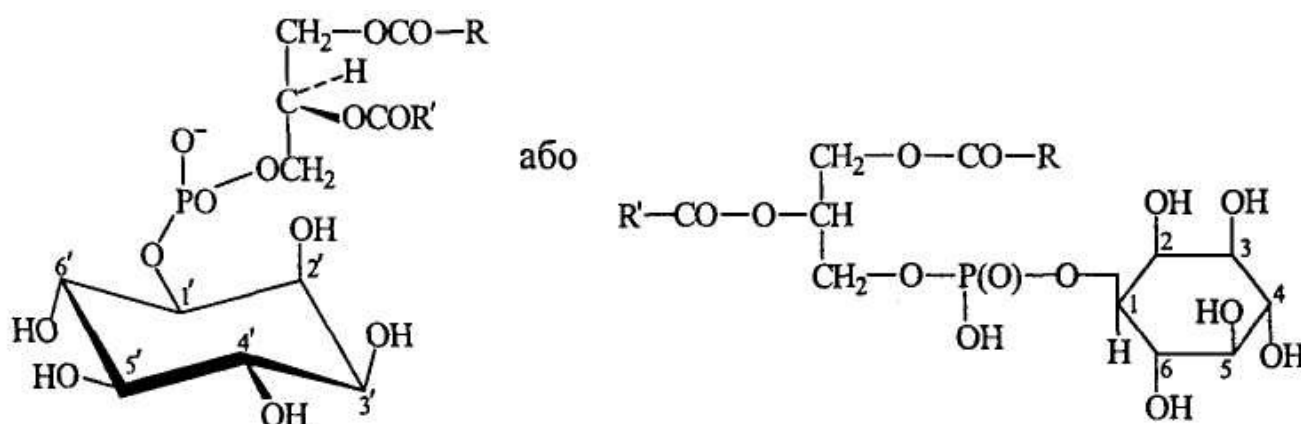
Складовими частинами восків є вищі насичені, ненасичені первинні спирти (BC). Останні здебільшого мають парну кількість атомів вуглецю (табл. 5).

Таблиця 5

Вищі спирти

№ з/п	Формула	Номенклатура	
		IUPAC	тривіальна
Насичені			
CI	C ₁₂ H ₂₅ OH	Додеканол	Лауриловий
СII	C ₁₄ H ₂₉ OH	Тетрадеканол	Міристиновий
СIII	C ₁₆ H ₃₃ OH	Гексадеканол	Цетиловий
СIV	C ₂₆ H ₅₃ OH	Гексакозанол	Церилловий
CV	C ₂₈ H ₅₇ OH	Октакозанол	Монтановий
СVI	C ₃₀ H ₆₁ OH	Триаконтанол	Триаконтиловий
СVII	C ₃₁ H ₆₃ OH	Гентриаконтанол	Мірициловий
Ненасичені			
СVIII	C ₁₂ H ₂₃ OH	Додеценол	Ланоліновий
СIX	C ₁₈ H ₃₅ OH	<i>цис</i> -8-Октадеценол	Олеїновий

У фосфатидилінозитолах спиртом, який сполучений з фрагментом фосфатної кислоти, виступає шестиатомний циклічний спирт **інозитол** (інозит), або *міо*-інозитол (1,2,3,5/4,6):



sn-Фосфатидилінозитол, або 1,2-діацил-*sn*-гліцєро-3-фосфо-1'-інозитол

Вищі жирні **альдегіди** є структурними компонентами плазмалогенів, їх частка у складі природних ліпідів не є великою, але вони дуже різноманітні – можуть бути як насиченими, так і ненасиченими. Число атомів Карбону в молекулах альдегідів – від 6 до 20. Як правило, альдегідні компоненти плазмалогенів складаються з 16 і 18 атомів Карбону.

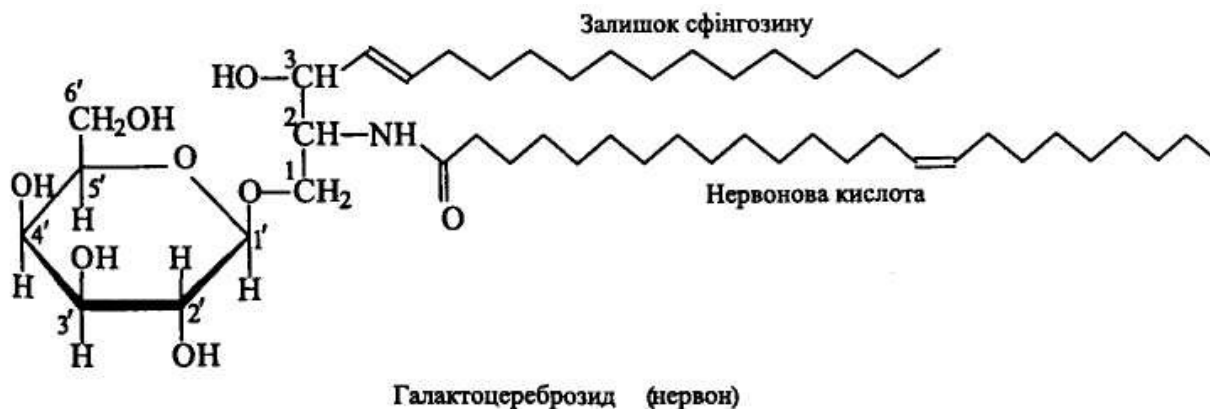
Плазмалогени (ацетальфосфати) – група гліцерофосфоліпідів, які при атомі С1 гліцерольного фрагмента містять залишок альдегіду відповідних вищих карбонових кислот. Вважають, що при взаємодії такого альдегіду в енольній формі із гліцероловим гідроксилем утворюється етерний зв'язок:



1.3.3. Вуглеводи

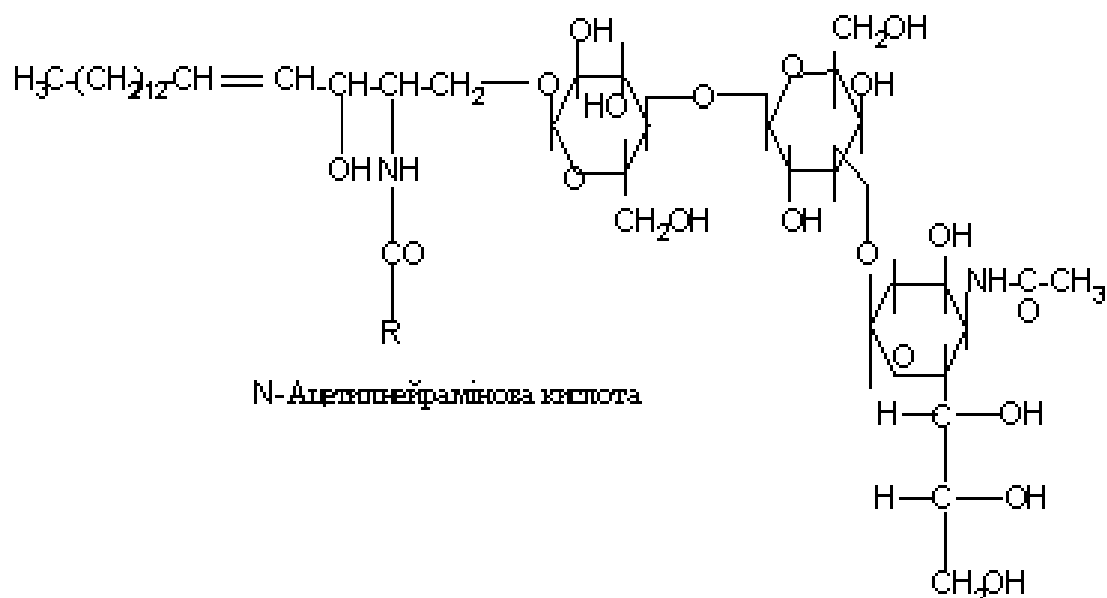
Важливими компонентами окремих груп ліпідів є вуглеводи, як моноцукри (глюкоза, галактоза, маноза), так і олігоцукри (лактоза, галактозиллактоза), а також їх похідні, особливо амінопохідні (*N*-ацетилглюкозамін, глюकोзамін). Такими є представники складних ліпідів – група гліколіпідів, а саме її окремі підгрупи: цереброзиди, гангліозиди, глобозиди, сульфати.

Цереброзиди. Найпоширенішими з них є галакто- та глюкоцереброзиди, в яких керамідна основа молекули сполучена з *D*-галактозою або *D*-глюкозою відповідно:



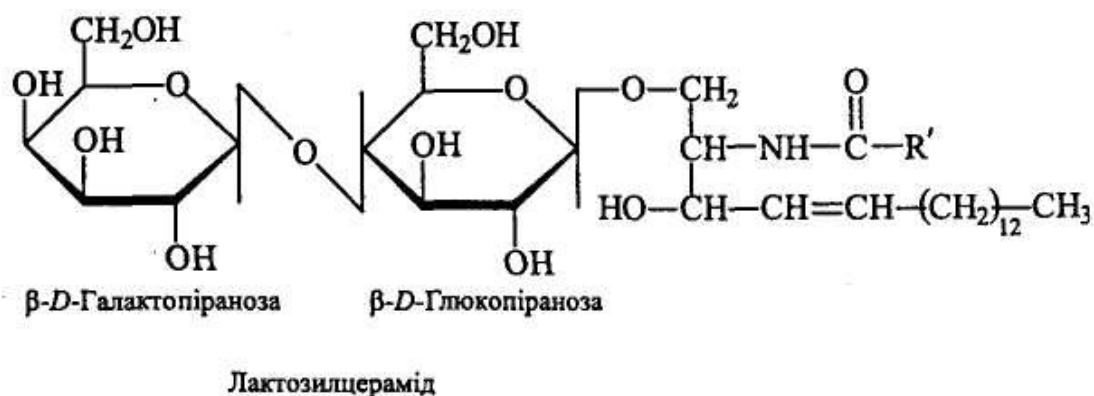
При цьому залишки згаданих вуглеводів сполучені з керамідною основою β-глікозидним зв'язком, за винятком фукози, яка у фукоцереброзидах приєднана відповідним α-зв'язком. До складу галактоцереброзиду (1'-β-*D*-галактопіранозил-*N*-нервоноїлсфінгозину) входить нервонова кислота, сполучена амідним зв'язком із сфінгозином, і β-*D*-галактоза, приєднана β-глікозидним зв'язком до гідроксилу сфінгозину при С1.

Гангліозиди. До гангліозидів належать дуже складні розгалужені олігоцукри, які містять одну або кілька молекул *N*-ацетилнейрамінової (сіалової) кислоти, як складової вуглеводної компоненти, тобто містять не один фрагмент моноцукру, а олігосахаридний блок із кількох ланок моноцукрів і однією або більшою кількістю ланок сіалової кислоти:

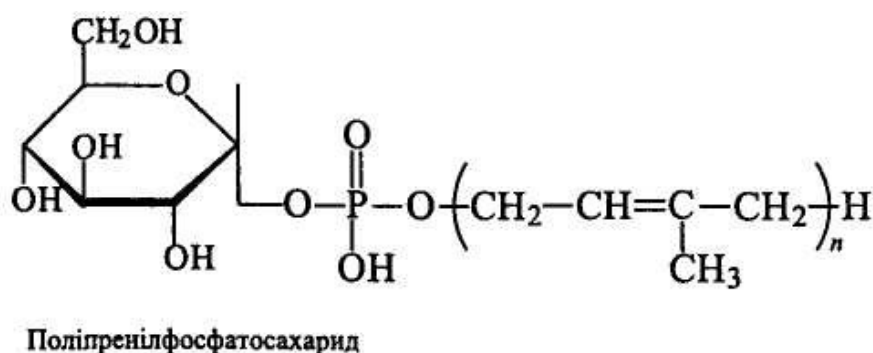


Крім олігосахаридів до складу гангліозидів входять також фрагмент цераміду, який складається із залишків сфінгозину (C_{18} – C_{20}) та насичених ВКК (C_{16} – C_{22}).

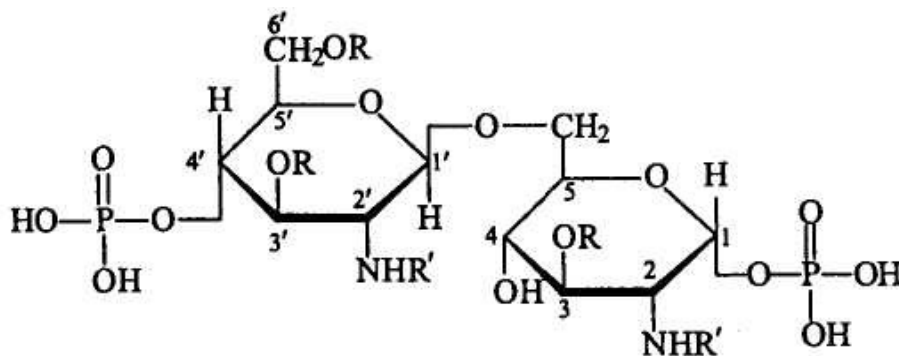
Глобозиди (олігоглікозилцераміди) відрізняються від гангліозидів природою вуглеводного фрагмента, в ролі якого виступають олігоцукри на зразок дисахариду лактози, трисахариду галактозиллактози тощо. Наприклад, глобозид *лактозилцерамід*, який міститься в мембранах еритроцитів, має таку будову:



Поліпренілфосфатоцукри являють собою естери вуглеводів (глюкози, манози, галактози, *N*-ацетилглюкозаміну, олігоцукру) з фосфатною або пірофосфатною кислотою, яка, у свою чергу, сполучена із залишком поліпренолу з кількістю ізопреноїдних ланок від 6 до 21:

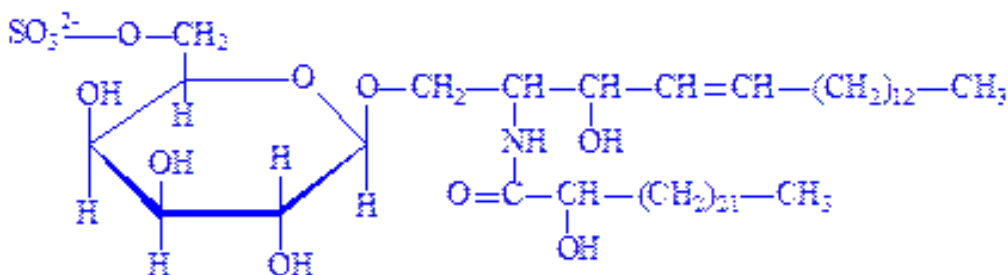


Гліколіпіди мікроорганізмів є змішаними біополімерами складної, часто різної будови, що включає у свою структуру ліпідну та полісахаридну частини, особливості будови якої залежать від виду бактерій. Ліпідна складова є здебільшого дисахаридом *D*-глюкозаміну, ланки якого сполучені β-1,6-зв'язком і до якого в положенні 1,4' приєднані залишки фосфатної кислоти:



Ліпополісахариди

Сульфатиди – група гліколіпідів – складні ефіри, утворені сфінгозином, цереброною або лігноцериною кислотами, галактозою і сірчаною кислотою:

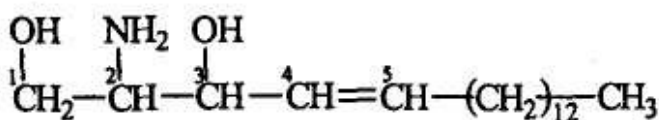


Наведена формула ілюструє хімічну будову сульфатиду, виділеного з тканин мозку. Сульфатиди знаходять в тканинах печінки, нирок, м'язів та ін. Вміст ліпідів зростає при мієлінізації нервових волокон.

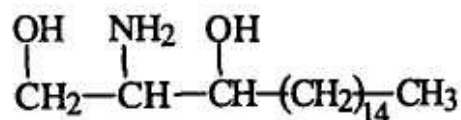
1.3.4. Аміноспирти та амінокислоти

Аміноспирти та амінокислоти є складовими компонентами фосфоліпідів – сфінгофосфоліпідів та гліцерофосфоліпідів.

Сфінгофосфоліпіди сформовані на основі двоатомного аміноспирту **сфінгозину** з 18 атомами Карбону або його насиченого аналога – *сфінганіну*:

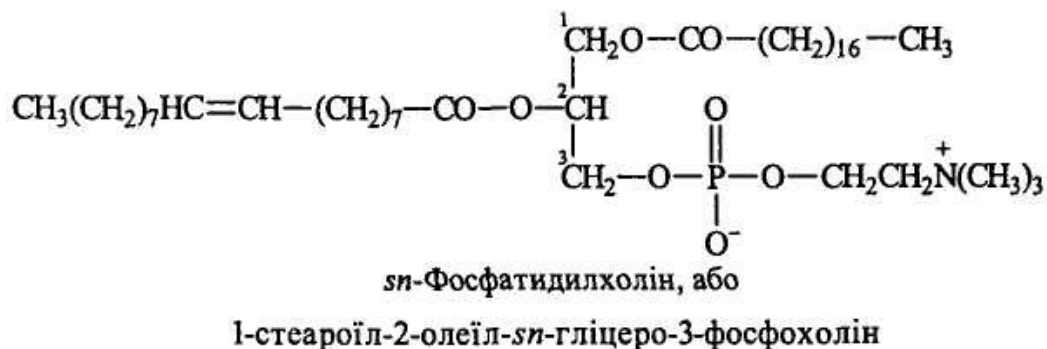


Сфінгозин, або
(2*S*, 3*R*, 4*E*)-2-аміно-4-транс-
октадецен-1,3-діол (*D*-еритро-ізомер)



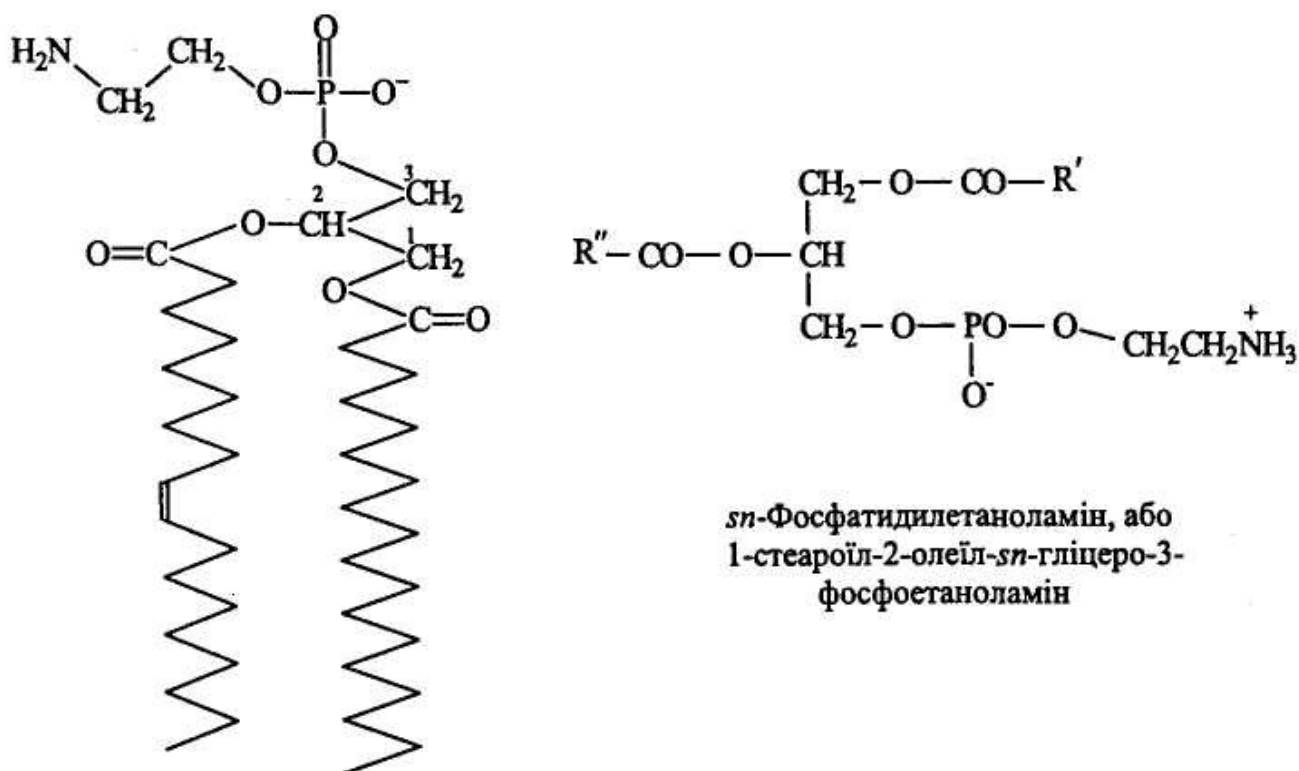
Сфінганін, або
2*S*, 3*R*-2-амінооктадекан-1,3-діол
(*D*-еритро-ізомер)

Фосфатидилхоліни (холінофосфати) за хімічною будовою є діацилгліцерофосфатами, в яких фосфатна група додатково естерифікована **холіном** $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$:



Холін – гідроксид 2-оксиетилтриметиламонію, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] \text{OH}^-$. Холін звичайно відносять до вітамінів групи В (вітамін В₄ або В_p), хоча тварини та мікроорганізми здатні його синтезувати. Входить до складу фосфоліпідів – лецитину, сфінгомієліну. Холін є гепопротектором і ліпотропним засобом – у комплексі з лецитином сприяє транспорту та обміну жирів у печінці.

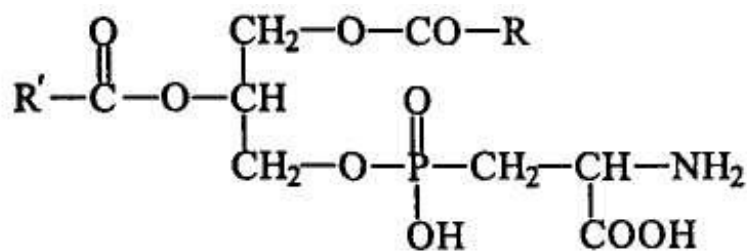
Фосфатидилетаноламіни (етаноламінофосфати) за будовою подібні до фосфатидилхолінів, але відрізняються азотовмісним спиртом – **етаноламіном** $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$:



Етаноламін, моноетаноламін (МЕА) – безбарвна в'язка гігроскопічна рідина, яка змішується з водою в будь-яких пропорціях.

Фосфатидилсерини (серинофосфатида). У цих діпідах азотистою компонентою виступає **амінокислота L-серин**, завдяки якій фосфатидилсерини проявляють кислотніші властивості (кислі фосфоліпіди), ніж попередні представники фосфоліпідів.

З хімічної точки зору, фосфатидилсерин є сумішшю ліпідів, які різняться залишками жирних кислот. Найпоширенішим фосфатидилсериновим ліпідом клітин є пальмітоїлолеїлфосфатидилсерин. Фосфатидилсерин використовується як харчова добавка:



sn-Фосфатидилсерин, або
1,2-діацил-*sn*-гліцери-3-фосфо-*L*-серин

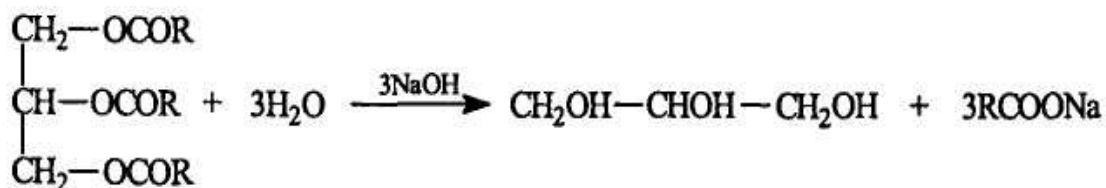
Серин (α -аміно- β -оксипропіонова кислота, β -гідроксиаланін) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ – також є складовою частиною багатьох білків. Більшою мірою, ніж інші амінокислоти, вступає в різні хімічні реакції, що обумовлено наявністю в молекулі серину трьох функціональних груп: амінної, карбоксильної і гідроксильної.

РОЗДІЛ 2. ПРОСТІ ЛІПІДИ

2.1. Нейтральні ліпіди

До основних простих ліпідів належать такі найпоширеніші природні сполуки, як жири або нейтральні ліпіди.

Жири – це естери гліцеролу (гліцерину) та вищих нерозгалужених насичених і ненасичених карбонових кислот. Хімічну природу жирів уперше дослідив М. Шеврель 1822 р., який здійснив їхній гідроліз при нагріванні з водою в присутності лугу. При цьому він отримав гліцерол і солі відповідних карбонових кислот:



Пізніше, 1854 р. М. Бертло здійснив зворотну реакцію естерифікації безпосередньою взаємодією кислот з гліцеролом, що дало змогу визначити будову жирів.

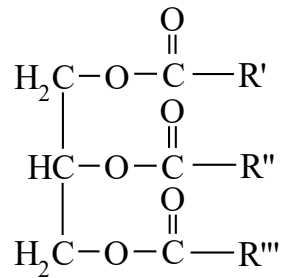
Оскільки при лужному гідролізі жирів утворюються карбонові кислоти, останні отримали назву жирні кислоти або за сучасною аббревіатурою – ВКК.

2.1.1. Класифікація та склад жирів

До природних жирів відносять суміші триацилгліцеролів, меншої кількості діацилгліцеролів на зразок фосфоліпідів, вільних ВКК та деяких речовин, що не гідролізують – холестеролу (холестерину) тощо. Такі жири називаються *нейтральними*, оскільки вони не містять заряджених або сильно полярних груп.

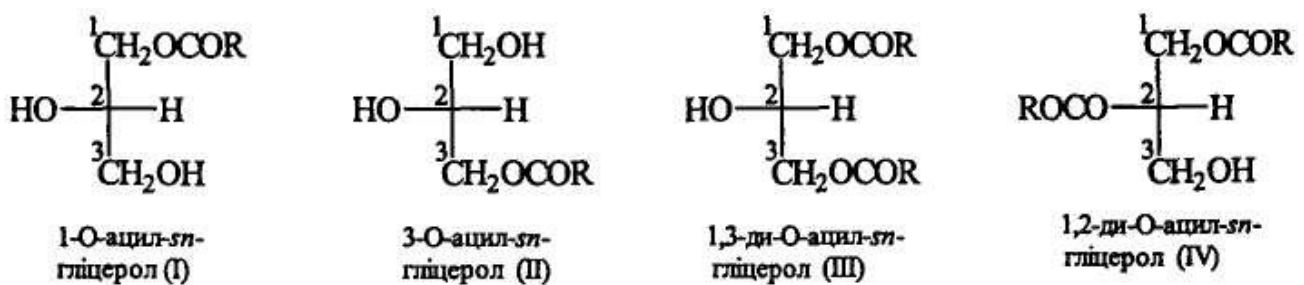
В організмах тварин і людини жири перебувають або у протоплазматичній формі (знаходяться в цитоплазмі у вигляді дрібних емульгованих крапель), або у резервній формі (в клітинах жирової тканини у вигляді крапель, які заповнюють майже весь їх об'єм). До складу мембран жири не входять. Протоплазматичний жир має постійний хімічний склад і кількість. Резервний жир, навпаки, може змінювати свою кількість у широких межах. Нагадаємо, що основна функція жирів – запаси енергетичного палива, є ефективнішою, ніж у полісахариду глікогену. Так, при окисненні 1 г жиру *in vivo* утворюється від 35 до 40 кДж/моль тепла, що становить приблизно 25-30 % енергії, необхідної людині на добу, або у два рази більше, ніж виділяються при окисненні такої самої кількості вуглеводів або білків.

Жири, як вже було зазначено, являють собою естери гліцеролу і вищих карбонових кислот. Загальна формула жирів має вигляд:



де R, R', R'' – залишки насичених або ненасичених ВКК. У випадку трьох однакових R жири називаються *простими*, якщо R різні – *змішаними*.

Молекула гліцеролу містить дві CH₂OH-групи, що є прохіральними і здатні своїми O-замісниками до міграції або взаємообміну під дією певних ензимів, тобто ці гідроксиметильні CH₂OH-групи ензиматично розпізнавальні. Такі властивості складових гліцеролу викликають певні труднощі при позначенні конфігурацій атомів із застосуванням відомих номенклатурних R, S-правил. Г. Гіршманом 1960 р. була запропонована стереоспецифічна нумерація *sn* (від англ. *stereospecific numbering*). Згідно з *sn*-системою гліцерол та його похідні позначають у проєкціях Фішера **завжди** з розташуванням вторинного гідроксила чи його похідної при C2 зліва:



При розташуванні зліва OH-групи при C2, атому Карбону, що знаходиться над ним, надається номер 1, а нижній атом Карбону отримує номер 3. Тому сполуки I та II (1- і 3-ізмери) не є однією сполукою, а є енантіомерами, які утворюють відповідний рацемічний α-ацилгліцерол (α-гліцерид). Крім того, для ліпідів такої будови застосовують також α- і β-позначення. При розміщенні замісників біля первинних гідроксильних груп сполуку позначають α, біля вторинного гідроксила – β. Так, сполуки I, II – α-ізмери, III – α,α'-ізомер, IV – α,β-ізомер тощо.

Природні жири поділяють на *тваринні* (свинячий, коров'ячий, баранячий тощо, здебільшого твердої консистенції), які містять залишки насичених кислот (табл. 1), і *рослинні*, які переважно мають рідку консистенцію і називаються оліями. У таких оліях, як лляна, соняшникова, горіхова, конопляна, бавовняна тощо превалюють ненасичені кислоти (табл. 2). Встановлено, що в рослинних жирах насичені кислоти розташовуються переважно в α-, а ненасичені здебільшого в β-положенні. Така закономірність зберігається і для тваринних жирів, за винятком свинячого.

Для жирів на основі насичених ВКК характерне таке розташування їхніх поліметиленових ланцюгів, при якому вони скручуються і переплітаються один з одним внутрішньо- і міжмолекулярним шляхами. Тобто їхні молекули є компактними клубками, які формують структури, наближені до кристалічних (тверді структури) з температурою топлення більше кімнатної. У зв'язку з тим, що більшість жирів – це суміші триацилгліцеролів, для яких характерний поліморфізм (здатність до кристалізації у кількох поліморфних формах), вони не мають фіксованої температури топлення і розм'якшуються поступово, у певному температурному інтервалі.

Загалом жири являють собою складні природні суміші. Наприклад, у вершковому маслі (коров'ячий жир) вміст основного продукту (жиру) сягає 84–86 %, води 11,6–14,2 %, білків 0,6–1,1 %, мальтози 0,4–0,5 %, золи 0,2 %. До складу відповідного змішаного триацилгліцеролу входять такі кислоти, як олеїнова 31 %, пальмітинова 15,7 %, лауринова 15 %, міристинова 11,5 %, стеаринова 8,4 %, бутиратна 6,5 %, капронова 3,8 % та каприлова 3,1 %.

За консистенцією – *тверді (жирні масла)*, до складу яких входять залишки насичених кислот, та *рідкі (жирні олії)*, до складу яких входять переважно ненасичені кислоти. Для конформації ненасичених ВКК, що входять до складу олій, характерна наявність одного чи кількох вигинів. Унаслідок цього молекули олій (естеру) є жорсткими структурами, не здатні формувати компактні клубки. Тому рослинні олії є рідкими, мають меншу температуру топлення, ніж жири. Так, до складу жирової тканини людини входить приблизно 70 % ненасичених кислот (олеїнова 55 %, ліноленова 10 % і пальмітолеїнова 5 %) і лише 30 % насичених (пальмітинова та інші). Внаслідок цього жир має температуру топлення 12-15°C і знаходиться в організмі у рідкому стані. Аналогічно жири риб (печінка тріски) містять у складі естерів гліцеролу полієнові ВКК, завдяки цьому настільки слабо кристалізуються, що в умовах порівняно низьких температур залишаються рідкими речовинами.

Загалом консистенція (фізичний стан) жирів залежить, головним чином, від природи ацильних залишків. При цьому із збільшенням ненасичених і низькомолекулярних карбонових кислот температура топлення жирів знижується і навпаки. Наприклад, бараняче та волове сало твердіше, оскільки їхню хімічну основу становлять переважно естери гліцеролу стеаринової і пальмітинової кислот. У м'якіших свинячому, гусячому салі відповідні естери містять здебільшого олеїнову кислоту. При цьому всі жири під час топлення значно збільшують свій об'єм. При поступовому охолодженні рідкий жир починає частково кристалізуватися з появою рис твердого тіла, яке має певну пластичність. Остання властивість має велике значення для харчових жирів. Ця пластичність починає проявлятися за наявності кристалічної фази в межах 10–30 %. При цьому молекули жирів утворюють ґратку кристалів, всередині якої міститься значна

кількість рідкої фази. При подальшому охолодженні всі молекули триацилгліцеролу кристалізуються і жири втрачають пластичність.

Жири розчиняються в етері, бензені, хлороформі, частково в етанолі (5–10 %) та ацетоні. У воді вони практично не розчиняються, але при енергійному перемішуванні утворюють відповідні емульсії.

Раніше зазначено, що при лужному гідролізі жирів утворюються вихідні сполуки – гліцерол і солі ВКК. Ці солі лужних металів називають милами, внаслідок чого утворилися терміни “омилення” і “реакція омилення”, що відповідають сучасному терміну “гідроліз”. Мило – поверхнево-активна речовина (ПАР), яка здатна зменшувати поверхневий натяг води на межі поділу фаз і збільшувати змочування твердої поверхні (рис. 1).

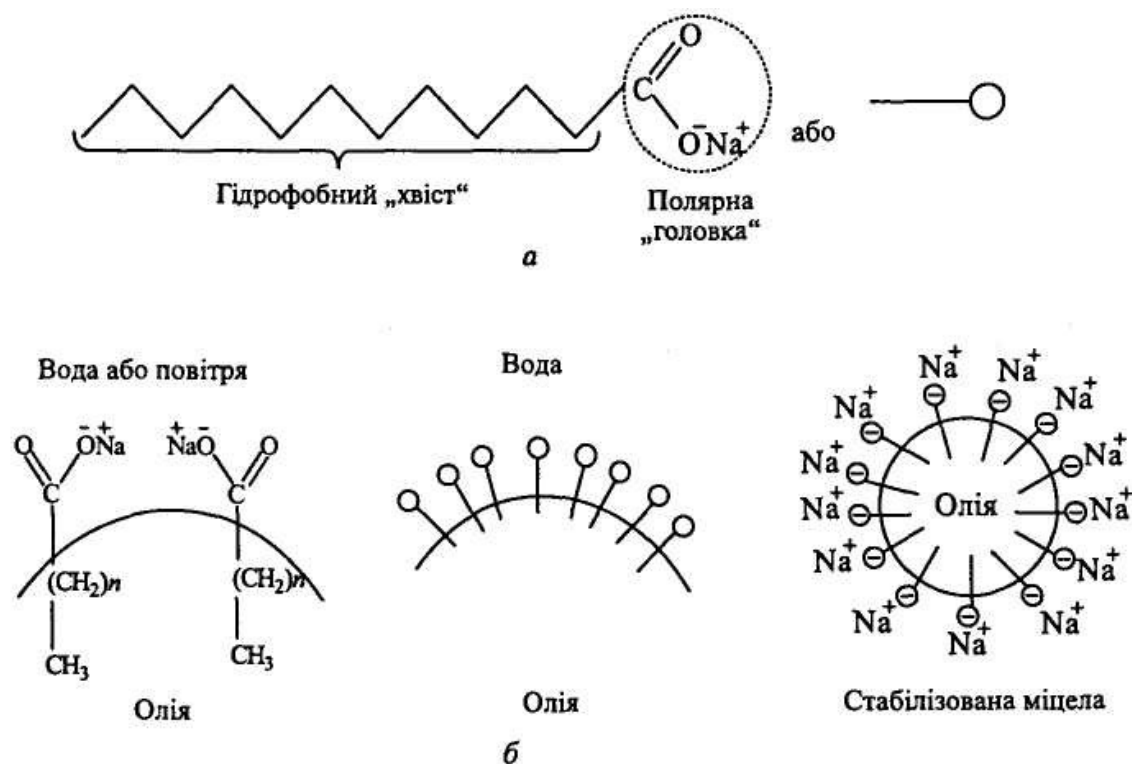
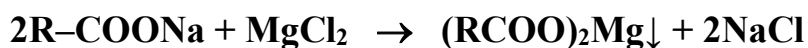


Рис. 1 Структура молекули мила *a* та її колоїдні особливості *б*

Молекули поверхнево-активних іонних речовин справжні розчини у воді не утворюють, оскільки мають значний гідрофобний вуглеводневий фрагмент (“хвіст”), але їхні полярні групи (“головки”) на зразок карбоксилатної або сульфатної у воді розчиняються. Внаслідок цього формуються відповідні агрегати їхніх молекул у вигляді міцел, в яких карбоксилатні аніони (“головки”) розчинені у воді, а гідрофобні “хвости” розчинені в олії або агреговані з гідрофобними “хвостами” інших молекул.

Порушення стабілізації таких міцел може відбуватися при зміні рН середовища, в присутності катіонів інших металів тощо, що погіршує поверхнево-активні (мийні) властивості мила. Так, солі лужних металів у воді розчиняються, а лужноземельних – не розчиняються. Саме з цим пов’язують погіршення мийних властивостей мила у жорсткій воді, де міститься значна кількість іонів Ca²⁺ і Mg²⁺.

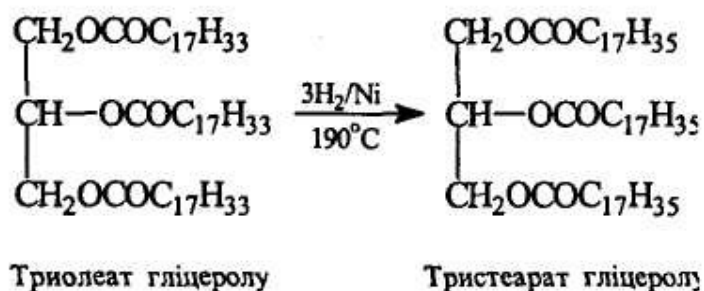
Такі катіони утворюють з аніонами вищих карбонових кислот нерозчинні у воді відповідні солі. При цьому зменшується загальна кількість карбоксилатних аніонів або самого мила:



Крім лугів і кислот, для жирів можна застосовувати ензиматичний гідроліз, який є вибірковішим, особливо *in vivo*. Так, під дією ензиму ліпази, що міститься в організмах тварин, рослинах і мікроорганізмах, відщеплюються кислотні залишки лише від первинних атомів вуглецю гліцеролу з утворенням 2-ацилгліцеролу. Ензиматичний гідроліз застосовують у промислових умовах з використанням насіння рицини, де міститься значна кількість ліпази. Таке селективне відщеплення важливе при перетравлюванні харчового жиру, в результаті якого продукти гідролізу засвоюються організмом і з часом окиснюються в остаточному підсумку до вуглекислого газу і води. Стає зрозумілим, чому верблюди, які нагромаджують запаси жиру, тривалий час можуть існувати без води, оскільки необхідна для життєдіяльності вода утворюється при цьому *in vivo* внаслідок окиснення жирів.

Загалом жири вважаються висококалорійними продуктами, зловживати якими недоцільно.

Поширені у природі рослинні олії є хімічною сировиною для виробництв деяких важливих речовин. Так, методом каталітичного гідрування (гідрогенолізом) рослинні олії переводять у тверді жири – важливі харчові продукти. Вперше гідрогенізацію жирів здійснив С. Фокін 1906 р. Найчастіше гідрують соняшникову, соєву, бавовняну й арахісову олії:



Продукт реакції називається саломасою (“штучним салом”) і служить основою для виготовлення маргарину, інших харчових жирів, застосовується у виробництві мила. Для виготовлення маргарину саломасу емульгують у молоці, попередньо обробленому бактеріями *Bacillus aidi levolactiti*, які продукують молочну кислоту. Тобто саломасу емульгують у молоці, для якого почалось молочнокисле бродіння. Далі до утвореної емульсії додають для кольору каротин або яєчний жовток, для запаху вершкового масла – бутандіон, для запобігання окисненню – антиоксиданти на зразок 2-*трет*-бутил-4-метоксифенолу, природні поверхнево-активні речовини на зразок лецитину, сіль, цукор, вітамін D тощо.

Змінюючи умови гідрування, можна отримати не повністю гідровані олії. Така саломаса застосовується для виготовлення м'яких сортів маргарину.

Необхідно зауважити, що існує думка про певну шкідливість гідрованих рослинних олій для людини. Тобто систематичне споживання неповністю гідрованих олій і продуктів на їхній основі (печиво, картопля фрі, чіпси тощо) збільшують ризик ішемічних захворювань на серце, мозок; сприяють іншим видам атеросклерозу. Це пов'язують з появою в таких оліях (жирах) *транс*-карбонових кислот. Останні виникають у жорстких умовах процесу гідрування внаслідок ізомеризації *цис*-конфігурації, яка здебільшого притаманна природним ненасиченим кислотам. Кількість *транс*-карбонових кислот у кінцевому продукті може досягати 15–20 % від суміші всіх ВКК. Зміна конфігурації подвійного зв'язку викликає зміну конформаційних вигинів молекули кислоти (естеру), що, у свою чергу, змінює жорсткість її структури. Це, як вважають, викликає порушення процесів синтезу холестеролу, утворення ліпопротеїнів низької густини, що негативно може впливати на людський організм.

Щоби уникнути подібних негативних наслідків, до складу маргарину необхідно додавати більшу кількість нативних рослинних олій, ніж це робили на перших етапах вживання гідрованих олій, коли кількість *транс*-карбонових кислот в їхньому складі досягала 50 %.

Відомі також тверді рослинні масла, наприклад кокосове масло, масло какао. Останнє використовується при виробництві шоколаду, халви, інших кондитерських виробів, різних кремів тощо. Хімічну основу масла какао становлять триацилгліцероли з вмістом кислот: олеїнової 39-43 %, стеаринової 31-34,5 %, пальмітинової 23-25 % і лінолевої 2 %. Вважають, що один залишок олеїнової кислоти приєднаний до атома С2 гліцеролу, а при С1 і С3 розташовані стеаринова або пальмітинова кислота. Внаслідок більшої насиченості масло какао за нормальних умов – твердий продукт з температурою топлення приблизно 34°C і більше.

Зауважимо, що триацилгліцероли у багатьох рослинах виконують функції резерву поживних речовин і використовуються при проростанні насіння. Для таких рослин здебільшого основна кількість жирів міститься у насінні або плодах (так звані олійні культури), їх вирощують спеціально для виготовлення олій. До олійних культур відносять сою з вмістом жиру 17-27 %, соняшник (24-51 %), коноплю (30-46 %), арахіс без шкірки (43-65 %), маслину (33-50 %), рапс, кунжут, деякі сорти льону тощо, з яких добувають відповідні олії.

Жири олії за складом ненасичених кислот класифікують на *невисихаючі* (гліцериди олеїнової кислоти), *напіввисихаючі* (гліцериди лінолевої кислоти) і *висихаючі* (гліцериди ліноленової кислоти). Важливими є рослинні олії (гліцероли ненасичених кислот з двома або більше подвійними зв'язками), що називаються висихаючими (плівкоутворюючими) і застосовуються в олійних фарбах. Вони

виявляють властивості ненасичених сполук і знебарвлюють бромну воду, розчин калій перманганату; приєднують водень, галогени, кисень.

Загалом, основні хімічні властивості жирів полягають у їхній здатності брати участь в реакціях гідролізу, приєднання та окиснення.

Основа хімічних перетворень, що відбуваються при твердненні фарби, полягає у такому. Висихаючі олії в процесі окиснення у присутності каталізаторів-сикативів поглинають кисень і утворюють гідропероксидні НОО-групи. При гомолітичному розщепленні гідропероксидних груп на вільні радикали такі олії тверднуть (полімеризуються) за подвійними зв'язками і утворюють полімерну тривимірну плівку. Процес твердіння висихаючих олій складний і полягає в окисно-відновній взаємодії атомів металу сикативу (органічних і неорганічних солей мангану, плюмбуму, кобальту) як відновників з НОО-групами як окисниками з утворенням вільних радикалів. Міжмолекулярне зшивання ланцюгів ненасичених кислот (твердіння) полягає здебільшого у рекомбінації таких вільних радикалів (рис. 2).

Наприклад, для висихаючих олій, які містять в ацилгліцерилах залишки полієнових кислот на зразок лінолевої, ліноленової, арахідонової наближено хімізм процесу твердіння плівок починається з утворення алільного радикалу I, який легко ізомеризується в інші алільні радикали II і III. Утворення з останніх пероксильних радикалів IV і V сприяє появі відповідних гідропероксидних груп у фрагментах 13ГП і 9ГП. Розщеплення таких гідропероксидних груп під дією металів і подальша рекомбінація утворених при цьому оксильних радикалів VI і VII формує тривимірну будову плівки (олія висихає).

Здебільшого один з цих оксильних радикалів утворює поперечний ковалентний зв'язок з іншим подібним фрагментом ненасиченої кислоти за місцем розщеплення її подвійного зв'язку.

Слід зазначити, що це тільки один з можливих варіантів поперечного зшивання (полімеризації) олій на основі високоненасичених кислот.

Установлено, що олії на основі спряжених полієнових кислот тверднуть швидше, ніж на основі кислот алільного типу (містять фрагмент $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), які, в свою чергу, перевищують олії на основі ненасичених кислот з ізольованими подвійними зв'язками.

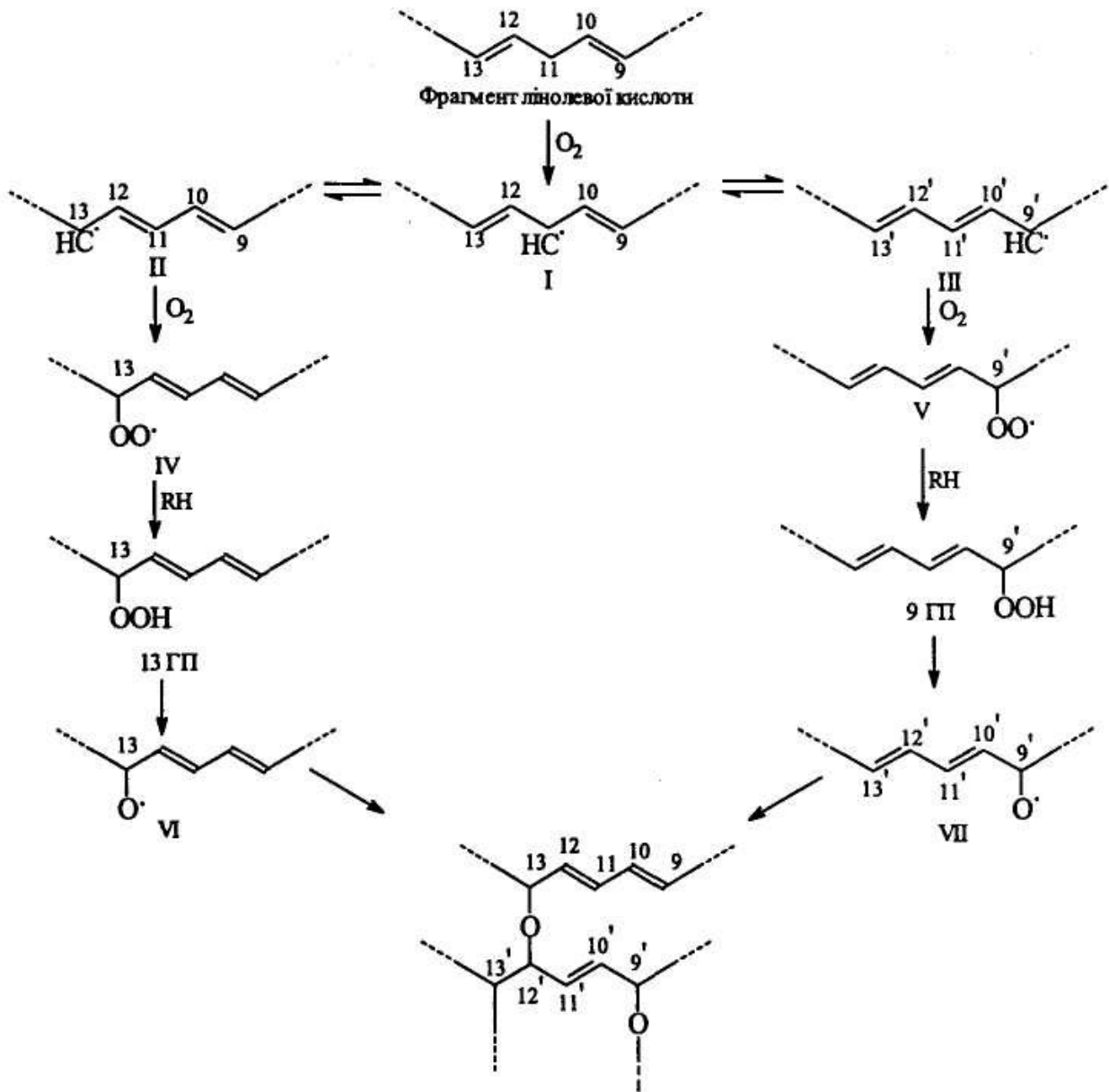


Рис. 2. Формування тривимірної будови

До висихаючих олій належать *ляна* (містить у вигляді гліцеролових естерів лінолеву (до 30 %) і ліноленову (до 50 %) кислоти; *конопляна* (лінолева 50–60 %, ліноленова 16 %); *соєва* (лінолева 55 %, олеїнова 33 %, ліноленова 3 %); *тунгова* (елеостеаринова – до 80 %, олеїнова 15 %); *перилова* (лінолева 16 %, ліноленова 70 %, олеїнова 18 %) тощо.

2.1.2. Дослідження жирів

Дослідження жирів складається з органолептичного аналізу (консистенція, колір, смак, запах), встановлення їх розчинності, якісних реакцій (визначення домішок), встановлення фізичних (питома вага, показник заломлення) і хімічних числових показників.

Для характеристики жирів чи олій використовують умовні одиниці (константи): йодне, кислотне, естерове числа та число омилення.

Йодне число – це кількість грамів йоду, що витрачається на йодування подвійних зв'язків у 100 г досліджуваного жиру. Воно характеризує ступінь ненасиченості кислот, які входять до складу олії. Йодне число найчастіше використовують для аналізу висихаючих олій. Йодне число є одним з найважливіших хімічних констант жирів, бо дає можливість відрізнити окремі групи олій (висихаючі, напіввисихаючі, невисихаючі). Встановлено, що у невисихаючих олій воно коливається в межах $80 \div 100$ одиниць, у напіввисихаючих – $100 \div 140$, висихаючих – $140 \div 200$.

Кислотне число – кількість міліграмів калій гідроксиду, яка необхідна для нейтралізації вільних кислот, що містяться в 1 г досліджуваного жиру. Кислотне число кількісно оцінює наявність вільних карбонових кислот у жирі (олії). За величиною кислотного числа можна робити висновок про доброякісність жиру. Вільні жирні кислоти утворюються головним чином у результаті омилення жиру. Свіжі жири майже нейтральні.

Число омилення – кількість міліграмів KOH, витрачених на нейтралізацію карбонових кислот (вільних і добутих при гідролізі з естерів гліцеролу, які містяться в 1 г жиру (олії)). Воно характеризує загальну кількість кислот (вільних і зв'язаних у тригліцериди), що входять до складу жиру.

Для визначення кількості кислот, які містяться у вигляді естеру гліцеролу, в 1 г жиру існує *естерове число* – кількість міліграмів калій гідроксиду, яка необхідна для омилення естерів, що містяться в 1 г досліджуваної сировини. Його знаходять за різницею між числом омилення та кислотним числом. Величина його залежить від молекулярної маси кислот, що входять до складу жиру: чим вона менша, тим більший показник естерного числа.

Вміст неомилюваних речовин у жирах знижує число омилення, як і інші показники жирів.

2.1.3. Нейтральні ліпіди з простим ефірним зв'язком

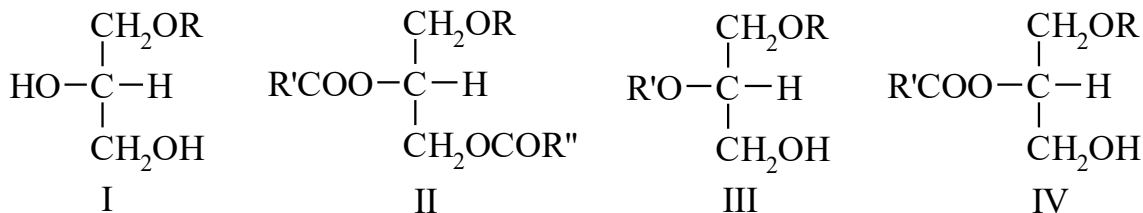
В залежності від типу присутніх гідрофобних компонентів нейтральні ліпіди з простим етерним зв'язком можна розділити на *дві біологічно зв'язані групи*:

- похідні вищих спиртів аліфатичного ряду (алкільні ліпіди);
- похідні вищих жирних альдегідів (1-алкільноєфірні ліпіди і нейтральні плазмогени).

Алкільні нейтральні ліпіди.

Розрізняють наступні типи алкільних нейтральних ліпідів:

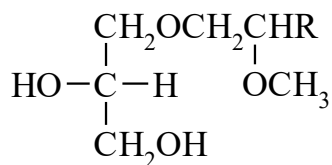
- 1-О-алкілгліцероли (I);
- 1-О-алкіл-2,3-діацилгліцероли (II);
- 1,2-О-діалкілгліцероли (III);
- 1-О-алкіл-2-ацилгліцероли (IV).



Алкільні ефіри гліцеролу (I) виділяють із неомиленої фракції, отриманої при лужній обробці нейтральних ліпідів. В основному вони представлені 1-О-гексадециловим і 1-О-(октадецин-9-іловим) етерами гліцеролу, так отримані відповідно тривіальні назви хімилового, батилового і селахілового спиртів.

В більшості вивчених природніх об'єктів алкільні етери гліцеролу присутні у вигляді діацильних похідних, так як сполуки зі структурою 1-О-алкіл-2,3-діацилгліцеролу (II). Ці сполуки знайдені в різних органах живого організму (кістковий і головний мозок, серце, плазма крові, еритроцити, селезінка і т.д.), рослинних маслах і мікроорганізмах. В значно більшій кількості вони присутні в жирах мешканців моря і морській зірці, молюсках, різних видах риб і т.д.

1,2-О-діалкілгліцероли (III) і 1-О-алкіл-2-ацилгліцероли (IV) є структурними фрагментами фосфоліпідів, виділених із залишків живого і бактеріального походження. Із печінки гренландської акули крім вказаних алкільних ліпідів виділенні 1-О-(2-метоксиалкіл)-гліцероли:



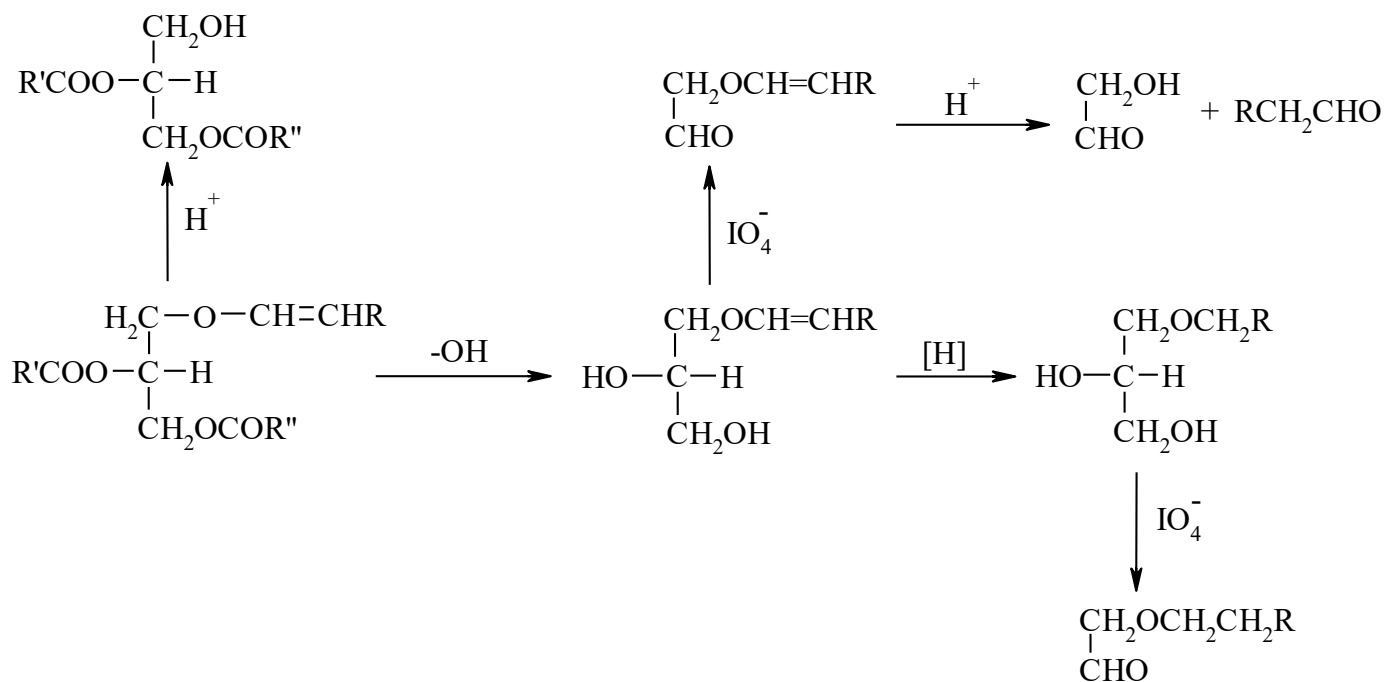
Природні алкільні етери гліцеролу належать до ряду 1-О-алкіл-*sn*-гліцеролу; аналогічну стереохімічну конфігурацію мають сполуки (II) (1-О-алкіл-2,3-діацил-*sn*-гліцерол), (III) (1,2-О-діалкіл-2-ацил-*sn*-гліцерол).

Нейтральні плазмогени.

Окремою рисою всіх плазмогенів, обумовлених їх виділенням в окремий клас ліпідів, є вінільноетерна група $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$. Завдяки їй при гідролітичному розщепленні плазмогенів утворюються довголанцюгові альдегіди, названі плазмогенами, з чим і зв'язаний термін «плазмогени», або альдегідогенні ліпіди. Лабільність вінільноетерної групи відрізняє плазмогени від інших ліпідів, які містять подвійний зв'язок в будь-якому іншому положенні.

Нейтральні плазмогени були знайдені вперше в 1960 р. в морській зірці, а пізніше в молочному жирі, жовткові яйця, а також в різних органах і тканинах тварин, в тому числі і людини. Знайдені вони в складі хіломікронів і β -ліпопротеїнів людини.

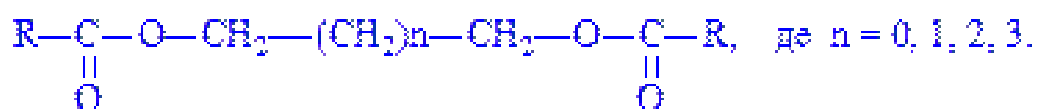
Будова нейтральних плазмогенів була встановлена на основі ряду хімічних перетворень:



Ці сполуки легко гідролізуються кислотами з утворенням відповідних альдегідів і дигліцеридів, лужний гідроліз веде до алкенових етерів гліцеролу і вищих жирних кислот. Алкенілові етери гліцеролу з ціллю встановлення положення алкенільноетерної групи піддавалися подальшому перетворенню, що дало можливість встановити локалізацію алкенільноетерної групи у первинного спиртового гідроксилу.

2.1.4. Нейтральні діольні ліпіди

Ці ліпіди були відкриті в тканинах рослин і тварин радянським вченим Л. Д. Бергельсоном в 1967–1973 р. Є сумішшю різних складних ефірів, утворених з двоатомних спиртів (етандіолу, пропандіолу, бутандіолу та ін.) і вищих жирних кислот. Загальна формула:



У насінні різних рослин, жирах ссавців, морських організмів, риб і дріжджах знайдені 1-алкенільноетерні і ацильно- похідні різних діолів складу C₃–C₄, для яких запропонована загальна назва “діольні ліпіди”. В морських організмах (наприклад, у морській зірці) знайдені також алкілові етери діолів:

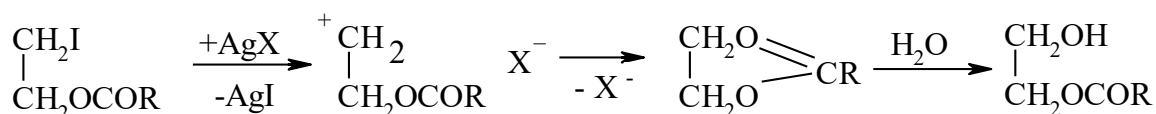


Діольні ліпіди за хімічними властивостями і хроматографічною поведінкою мало відрізняються від гліцеридів і можуть бути знайдені лише за допомогою газово-рідинної і тонкошарової хроматографії, оскільки вони присутні в незначних кількостях.

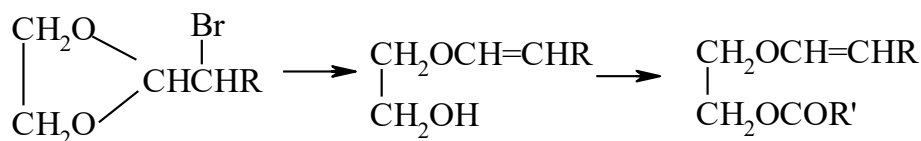
Моноацильні похідні діолів отримують безпосереднім ацилюванням їх, однак при цьому утворюється суміш діацильного похідного. Кращі результати досягненні при використанні монозаміщених похідних діолів, наприклад, ацилюванням тритильного похідного діолу і наступним зняттям захисту:



Моноацилгліколі можуть бути отримані також обробкою 1-іод-1-дезоксид-2-ацетиленгліколю водноспиртовим розчином AgNO_3 або AgNO_2 :

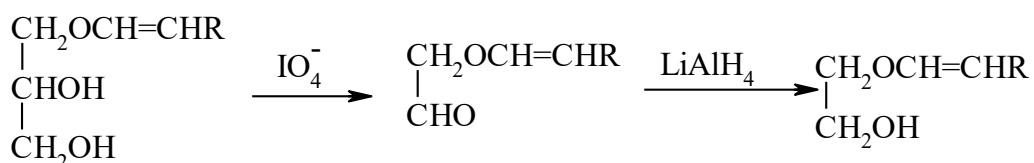


Ацилюванням моноацилгліколей отримують змішані діацильні похідні гліколей. Нейтральні плазмогени діольного типу отримують, виходячи із 2-(1-бромалкіл)-1,3-діоксоланів:



Утворювану суміш *цис*- і *транс*-ізомерів розділяють хроматографією на силікагелі, імпрегнованим AgNO_3 .

Нейтральні діольні плазмогени синтезують також шляхом окислювального відщеплення природних 1-О-алкенілових етерів гліцеролу з наступним відновленням естеральдегідів:

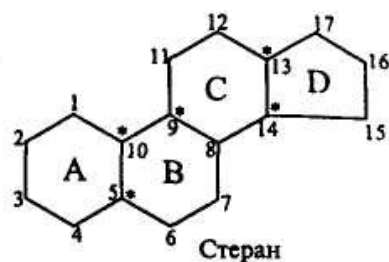


Аналогічно синтезують алкілові етери діолів шляхом деструкції алкілових етерів гліцеролу.

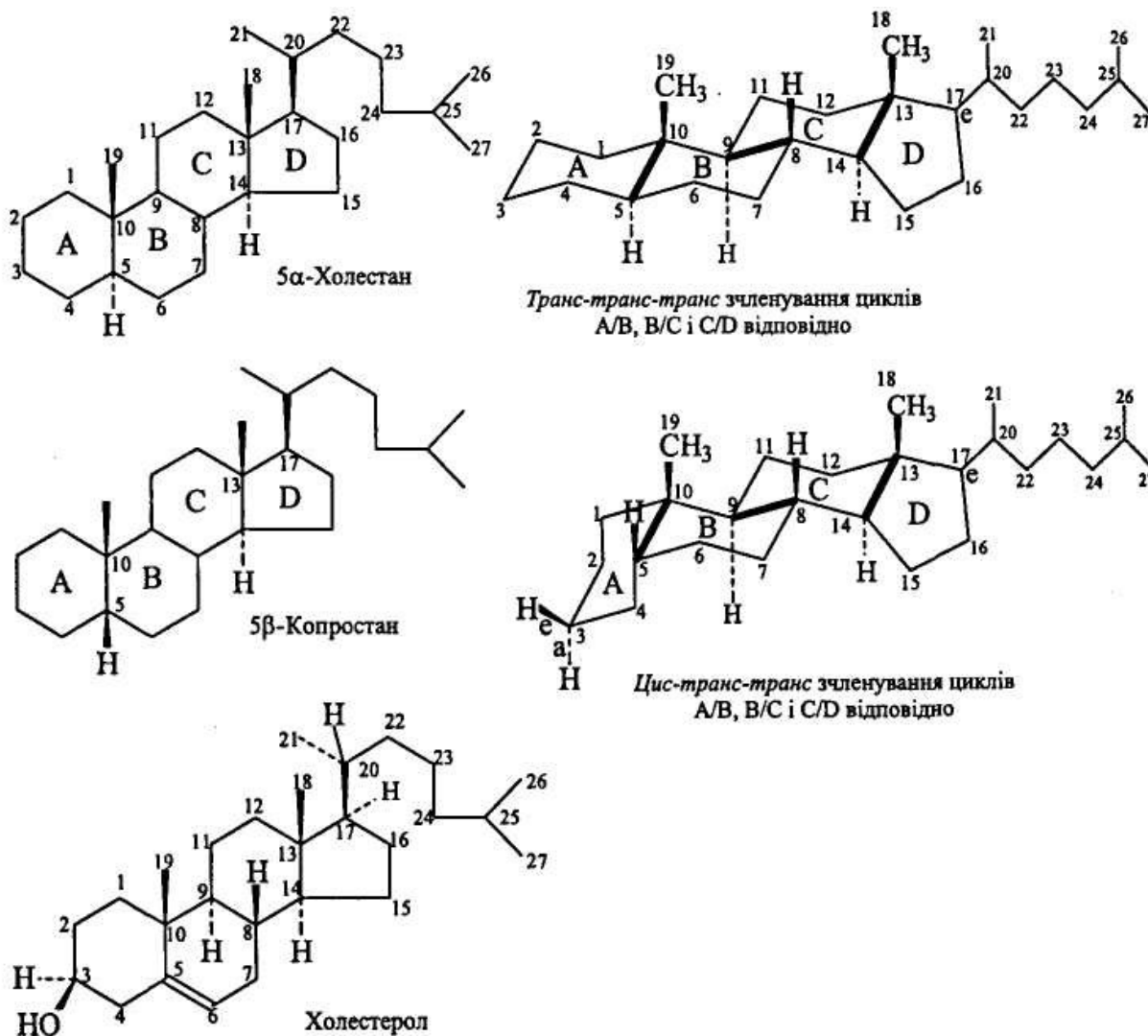
2.2. Стерини та стериди

Стерини (*стероли*) – одноатомні циклічні спирти. Стериди (*ацилстероли*) – складні ефіри одноатомних циклічних спиртів і вищих жирних кислот.


Стеролами (стеринами) називаються одноатомні вторинні спирти, похідні циклопентанопергідрофенантрону (*стерану*):



Найважливішим представником цієї групи є холестерол (холестерин), або 5-холестен-3 β -ол (3-гідроксихолестен), який можна розглянути як ненасичену похідну відповідного насиченого вуглеводню холестану:



При цьому всі циклогексанові цикли в стероїдах перебувають у формі крісла, незважаючи на те, що при їхньому написанні будову показують плоскою. У свою чергу холестану відповідає інший стереоізомер копростан, який відрізняється від першого конфігурацією C5 або іншим характером зчленування циклів А і В. У холестані вони зчленовані транс-одно за допомогою *транс*-зв'язку між вузловими атомами C5 і C10 (*транс*-зчленовані цикли). При цьому атом C5 у холестані має α -конфігурацію. У копростані цикли А і В зчленовані цис-одно завдяки *цис*-зв'язку (*цис*-зчленовані цикли) і атом C5 має β -конфігурацію.

Ангулярні метильні групи при C10, C13, а також бічний ланцюг C₈H₁₇ при C17 мають також β -конфігурацію, їх прийнято розташовувати у формулі над площиною рисунка і позначати . Атоми або групи атомів з α -конфігурацією розташовують під площиною і позначають ---.

Отже, особливість циклічної будови циклопентанопергідрофенантрону (стероїдних структур) полягає в існуванні жорсткої скелетної структури, для якої конформаційні перетворення нехарактерні.

Крім того, для сполук стероїдної будови існує другий тип стереоізомерії, обумовлений конфігурацією атома C3. Так, у молекулі холестеролу ОН-група при C3 має β -орієнтацію, тобто розташована в *цис*-положенні до ангулярного метилу при C10, а його епімер епіхолестерол – α -орієнтацію (*транс*-розташування гідроксильної групи щодо метильної при C10).

Холестерол утворюється в основному в печінці і відіграє важливу роль у метаболізмі, є проміжним продуктом (попередником) при синтезі *in vivo* багатьох речовин (стероїдних гормонів, жовчних кислот, вітаміну D₃). Крім того, він бере участь в утворенні клітинних мембран. Як вторинний спирт холестерол може взаємодіяти з вищими карбоновими кислотами або з іншими речовинами, навіть токсичними (токсинами бактерій, отрутами павуків, змій), знешкоджуючи їх. Тобто холестерол виявляє також захисні функції в організмі.

У разі порушення холестеролового (холестеринового) обміну він може відкладатися на стінках кровоносних судин, що викликає зниження еластичності судин (атеросклероз).

Холестерол добувають здебільшого з тритерпену ланостеролу або ланоліну.

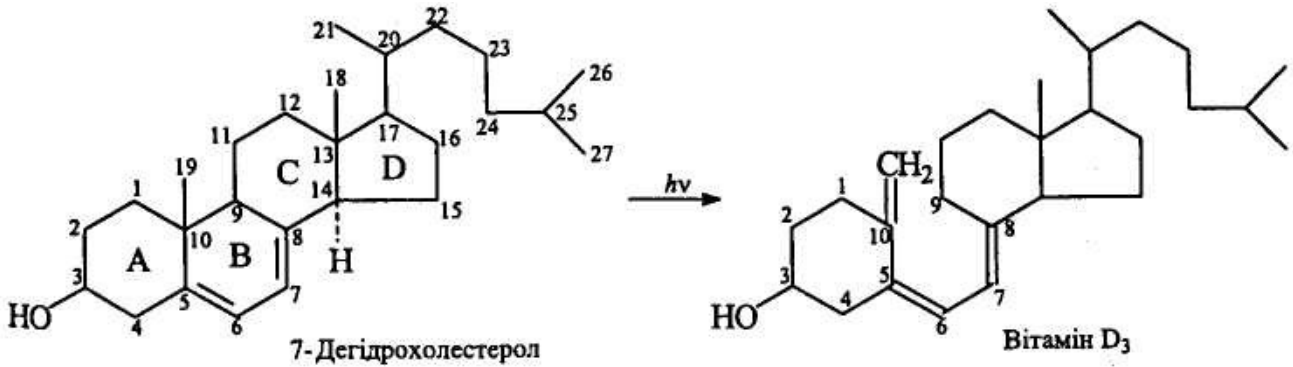
Загалом стероли умовно поділяють на *зоостероли* (містяться в організмі тварин), *фітостероли* (містяться в рослинах) і *мікостероли* (містяться в різних грибах). При цьому деякі стероли продукуються і в рослинах і грибах.

До зоостеролів, крім холестеролу, належать десмостерол, ланостерол, α -ситостерол, 7-дегідрохолестерол тощо:

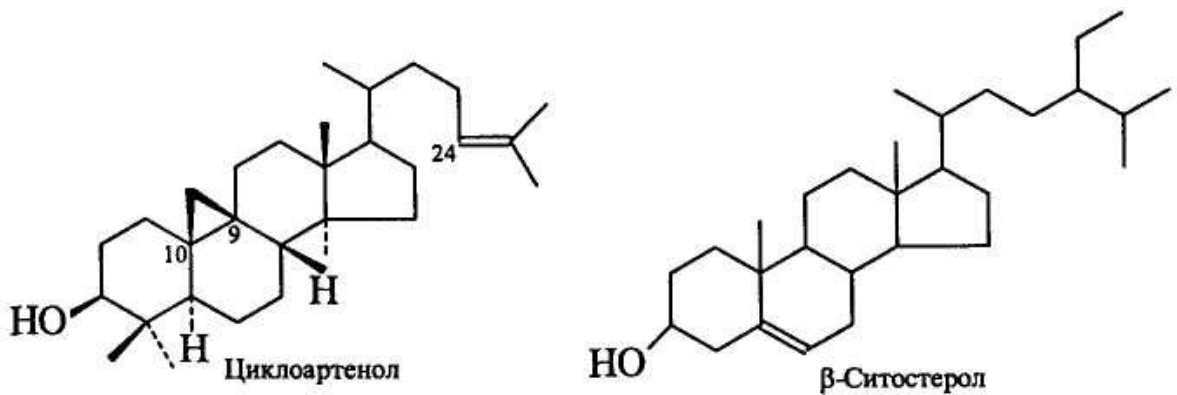


Так ланостерол (ланостерин) виявлений у багатьох природних ліпідах (вовні овець, дріжджів, багатьох рослин, натуральному латексі).

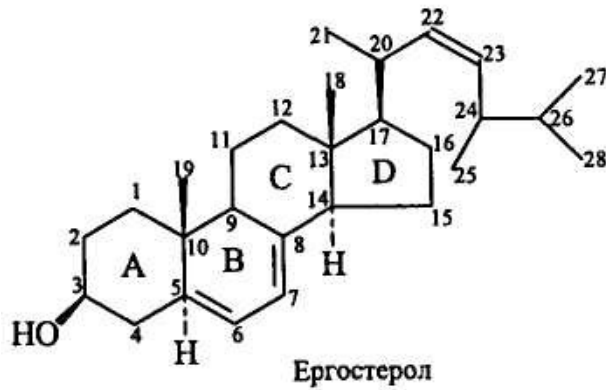
7-Дегідрохолестерол (5,7-холестадиєн-3 β -ол) міститься в ліпідах шкіри людини, жирах морських риб і тварин. Він є провітаміном D₃ оскільки під дією світла ізомеризується внаслідок розщеплення зв'язку C9–C10 до холекальциферолу, або вітаміну D₃:



До рослинних стеролів належать β -ситостерол (ситостерин), циклоартенол, 24-метиленициклоартанол тощо. Так, β -ситостерол міститься в насінні пшениці, входить до складу талової і соєвої олій. Рослинні стероли виявлені також у кукурудзі, горосі. В процесах біосинтезу стероли вважаються попередниками інших фітостеролів. Похідні артенолу містять циклопропанове кільце β -конфігурації, зчленоване з фенантреновим ядром атомами C9 і C10:



З мікостеролів заслуговує на увагу ергостерол (ергостерин), бразикастерол (бразикастерин):



Ергостерол (24-метил-5,7,22-холестатриєн-3β-ол) входить до складу дріжджів, з яких його виділив К. Танре 1908 р. Молекула ергостеролу містить при С24 на одну метильну групу більше, ніж холестерол. Гідроксильна група при С3 має β-орієнтацію, як і для холестеролу. Ергостерол є провітаміном D₂.

До ацилстеролів (стеридів) належать сполуки, що являють собою естери стеролів і вищих карбонових кислот (ВКК), або ацильовані за ОН-групою стероли.

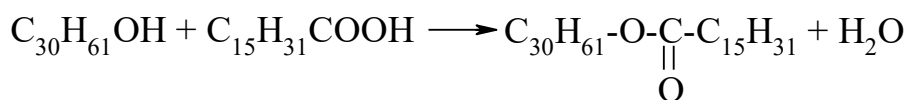
2.4. Воски

Восками називають жироподібні аморфні речовини з температурою топлення 36-90°C. За хімічною природою це естери вищих карбонових кислот (ВКК) і вищих насичених, ненасичених первинних спиртів (ВС). Останні здебільшого мають парну кількість атомів Карбону (табл. 4). Співвідношення Карбону в кислотній і спиртовій частинах молекули воску складає 1:1 або 2:1. Крім згаданих естерів, у воску містяться вільні ВКК і ВС, алкани, та інші домішки. Натуральний віск містить домішки вільних жирних кислот і спиртів, вуглеводнів (C₂₇–C₃₃) і запашних речовин. Внаслідок цього воски подібні за хімічними властивостями до жирів, але гідролізуються тільки в лужних середовищах.

Природні воски поділяють на тваринного (бджолиний, ланолін, спермацет) і рослинного (карнаубський, лляний, пальмовий та інші) походження, продукт виділення деяких комах (китайський), викопні (церезин і монтан).

Тваринні воски виконують функції захисту поверхні тіла тварини від дії вологи.

Бджолиний віск містить до 72 % естерів здебільшого церилового та мірицилового спиртів пальмітинової, церотинової, мелісинової кислот, з яких мірицилпальмітат складає 33 %, вільних ВКК – 13 %, алканів до 12 %. Температура топлення становить 62-70°C. Добувають бджолиний віск з бджолиних стільників і використовують при виготовленні мазей, паст, полірувальних композицій. Основа воску – складний ефір мірицилового спирту і пальмітинової кислоти:

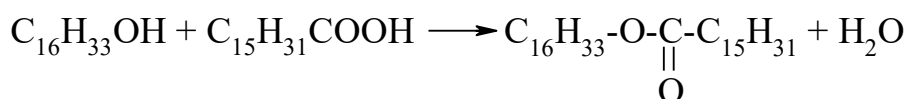


Ланолін (від грецьк. *lana* – вовна, *oleum* – олія) має вигляд світло-жовтої речовини зі слабким специфічним запахом і т. топ. 36-42°C. За хімічним складом це суміш естерів цетилового СІІІ, церилового СІV, ланолінового СVІІІ спиртів, а також, на відміну від інших восків, стероїдних спиртів холестеролу (холестерину) та його гідроксипохідних, 1,8-дигідрохолестеролу з міристиною, пальмітиною, церотиною кислотами. Крім того, до складу ланоліну входять діестери 1,2-алкандіолів з деякими ВКК С₁₈–С₂₄, а також вільні вищі та стероїдні спирти і відповідні кислоти (до 45%), алкани тощо. Необхідно відмітити, що значна кількість ВКК ланоліну належить до кислот так званого ланоряду (ланоміристинової, ланопальмітинової), які є ізомерами відносно відповідних нерозгалужених кислот і проявляють оптичну активність.

Ланолін добувають вимиванням вовняного (шерстяного) воску – в'язкої буро-жовтої маси з неприємним запахом, який виділяється шкірними залозами овець. При цьому на овечій вовні вміст такого воску досягає 25 %.

Ланолін стійкий до окиснення, має т. топ. 36-42°C і на відміну від інших восків утворює стійкі водні емульсії. Завдяки цьому його використовують як мазеву та кремову основу, до якої вводять водорозчинні лікарські препарати.

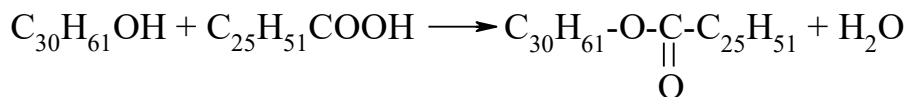
Спермацет (від грецьк. *sperma* – сім'я, *ketos* – морська тварина) за хімічною структурою є цетилпальмітатом (до 98 %) і міститься у черепі кашалоту. Його добувають шляхом виморожування зі спермацетового жиру, який, у свою чергу, виділяють витоплюванням зі спермацетового мішку голови кашалота. Спермацет з т. топ. 45-54°C використовують як кремову та мазеву основу у парфумерії, як фармацевтичні препарати для лікування хронічних виразок. Основною складовою частиною спермацету є складний ефір пальмітинової кислоти і цетилового спирту:



Продукт виділення деяких комах *Coccus lacca*, *C.ceriferus*: *Китайський віск* є цериловим естером церотинової кислоти С₂₅Н₅₁COOC₂₆Н₅₃ як основного компонента з домішками естерів ВКК (С₃₀–С₃₄) і ВС (С₂₆–С₃₆). Застосовується здебільшого для виготовлення полірувальних паст.

Рослинні воски служать своєрідним захистом поверхні листя, плодів, стеблин від втрати вологи і, деякою мірою, від дії шкідливих мікроорганізмів.

Карнаубський віск, наприклад, покриває листя бразильської воскової пальми *Copernicia cerifera*. Він містить до 80 % естери мірицилового спирту з карнаубовою С₂₃Н₄₇COOH і церотиною кислотами; інших естерів ВКК С₁₆–С₂₈ і ВС С₃₀–С₃₂; вільних ВС, переважно карбоцерилового та монтанового СV (до 10 %) та ВКК на зразок мелісинової і монтанової (до 1,5 %), алканів (1-1,5 %), фітостеролу (фітостерину) до 0,5 % тощо. Карнаубський віск з т. топ. 83-91°C використовують головним чином у полірувальних пастах, при виробництві копіювального паперу. Основою воску є складний ефір мірицилового спирту і церотинової кислоти:



Ляний віск, який покриває стеблини льону, містить приблизно 35 % естерів церилового спирту, дитерпенового фітолу з олеїною, ліноленою, пальмітиною і стеариною кислотами. Його температура топлення 61-70°C.

Пальмовий віск покриває стовбури пальми *Geroxilon ondlisoka* і являє собою естери церотинової кислоти і церилового спирту, а також пальмітинової кислоти і мірицилового спирту з т. топ. 102–105°C.

Рослинні воски часто містять значну кількість алканів. Так, віск *листоків тютюну* складається майже повністю з алканів C₂₅–C₃₃, віск листків капусти містить до 95% нонакозану C₂₉H₆₀ і 5% гентриаконтану C₃₁H₆₄.

Віск, що покриває стеблину *цукрової тростини*, складається в основному із естерів рицинолевої, арахінової тощо кислот C₁₂–C₃₈ і ВС на зразок церилового, мірицилового тощо C₂₆–C₃₁. Як правило, такі воски для технічних потреб не добувають.

Канделільський віск добувають із трави канделіли *Pedilanthus Pavonis Boas* (Мексика), має т. топ. 65–69°C. Канделільський віск містить до 40 % вуглеводнів.

Японський віск добувають із лакового дерева *Rhus vernicifera* (Японія, Китай). До його складу входять естери гліцеролу та вищих карбонових кислот (пальмітинової, стеаринової, арахінової і деяких дикарбонових), вільні ВКК і ВС. Температура топлення цього воску 50–56°C.

Крім тваринних і рослинних восків, відомий також *монтановий* (буровугільний) віск – **мінеральний викопний продукт**, який не зовсім коректно називають гірським воском. Зазначимо, що гірським воском називається також озокерит, який є сумішшю високомолекулярних алканів, тобто генетично пов'язаний із нафтовими бітумами (з нафтою).

Монтановий віск виділяють із бурого вугілля (або з торфу) екстракцією бензином або бензино-бензеновою сумішшю при нагріванні. Такий неочищений віск складається приблизно із власне монтанового воску 70 %, смоли 20 % і асфальтенів 10 %. Хімічний склад воску є сумішшю вільних ВКК (C₂₄–C₃₀) головним чином монтанової, їхніх естерів з ВС (C₂₄–C₃₀), вільних ВС, алканів тощо. Основу смоли становлять різні терпени (кисневмісні похідні пінену). До асфальтенів належать естери ВС та дитерпенових смоляних кислот складної, частково тривимірної будови. З метою очищення сирого монтанового воску і розширення спектра застосування проводять його знесмолення. Останнім часом очищений монтановий віск модифікують гліколями, які реагують із карбоновими кислотами і надають йому частково тривимірної будови, покращуючи тим самим фізико-механічні властивості.

Монтановий віск з т. топ. 77–87°C широко використовується як мастила, полірувальні пасти і креми, при виробництві паперу та картону, для покриття пресформ у металургійних процесах, як ізоляційні компаунди та інші композиційні матеріали.

РОЗДІЛ 3. СКЛАДНІ ЛІПІДИ

3.1. Фосфоліпіди

Фосфоліпіди (фосфатиди) є одними з головних компонентів клітинних мембран і важливими учасниками деяких біологічних процесів. Вони відповідають за ступінь проникності мембран, беруть участь у транспортуванні різноманітних сполук та іонів, у проведенні нервових імпульсів тощо. При гідролізі фосфоліпідів утворюється ВКК, фосфатна кислота, спирти (гліцерол, сфінгозин, сфінганін, інозитол), азотовмісні сполуки (амінокислота серин, етаноламін, холін тощо). Залежно від природи спирту фосфоліпіди поділяють на дві основні групи: *гліцерофосфоліпіди* та *сфінгофосфоліпіди*.

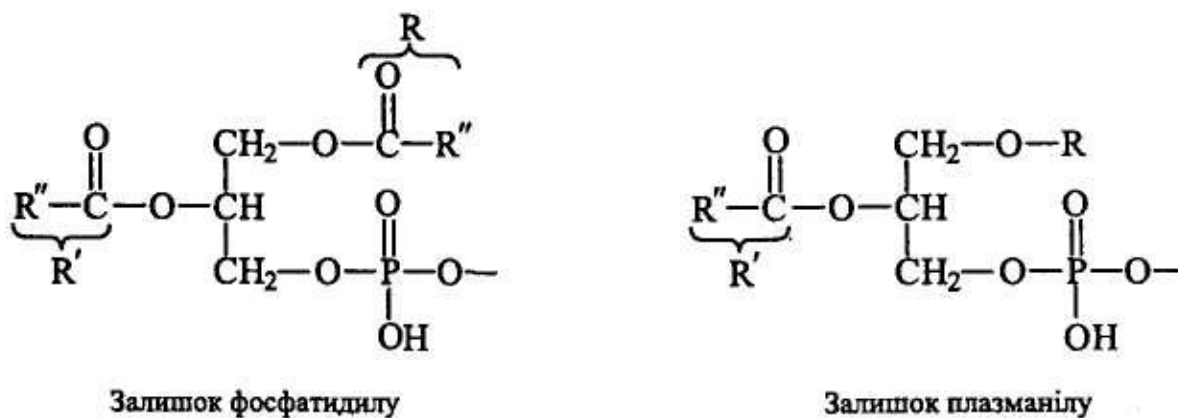
3.1.1. Гліцерофосфоліпіди

Гліцерофосфоліпіди є похідними фосфатидної кислоти, яка, у свою чергу, являє собою похідну гліцери-3-фосфату внаслідок ацилювання її за обома гліцероловими гідроксилами:



При цьому X позначає залишок азотовмісних сполук. Природа R і R' у ліпідах може бути різною: R найчастіше являє собою ацильні залишки ВКК, меншою мірою – алкільні або алкенільні залишки ВС; R' – завжди є ацильним залишком.

Загалом найпоширенішими гліцерофосфоліпідами є діацильні похідні, меншою мірою – змішані алкіл- або алкенілацильні. У випадку двох (R і R') ацильних груп загальний залишок гліцерофосфоліпіду отримав назву *фосфатидилу*, при алкільному R – *плазманілу*, при алкенільному R – *плазменілу*:



Наведена структура гліцерофосфоліпідів забезпечує їхні гідрофільні властивості завдяки від'ємному заряду фрагмента фосфатної кислоти та додатного

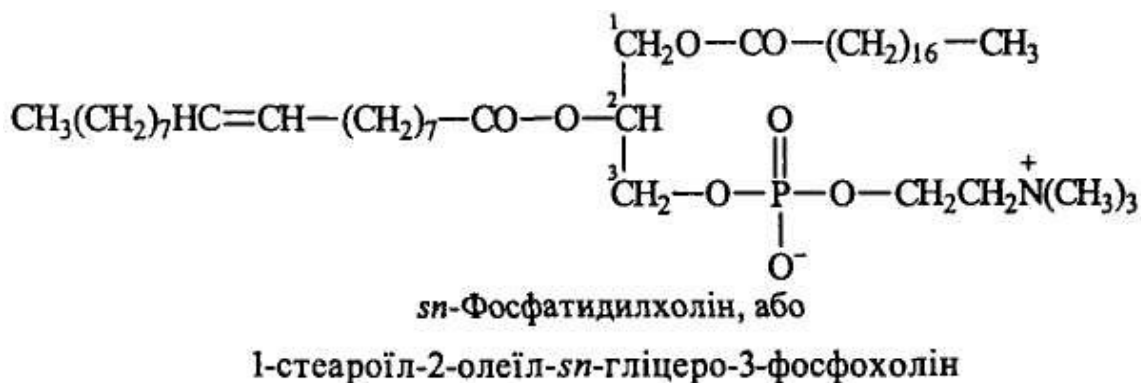
азотовмісного замісника X, і одночасно гідрофобні властивості завдяки групам R і R', про що буде сказано далі.

Залежно від природи такого замісника X (холіну, етаноламіну, серину, інозиту, які естерифікують фосфатидну кислоту за фосфатним гідроксилем), гліцерофосфоліпіди поділяють на:

- фосфатидилхоліни,
- фосфатидилетаноламіни,
- фосфатидилсерини,
- фосфатидилінозитолі відповідно і
- плазмалогени.

При цьому більше половини з них припадає на перші три представники гліцерофосфоліпідів.

1. Фосфатидилхоліни (холінофосфатиди), або 1,2-діацил-*sn*-гліцеро-3-фосфохоліни, були першими з похідних гліцерофосфату, що були виділені 1845 р. з яєчного жовтка і названі лецитинами (від грецьк. *lethitos* – жовток). Вони також містяться у печінці, серцевому м'язі. Особливо багато фосфатидилхоліну в рослинних продуктах – насінні олійних культур, гороху, злаків. За хімічною будовою вони є діацилгліцерофосфатами, в яких фосфатна група додатково естерифікована холіном $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$:



При цьому в умовах організму (*in vivo*) при рН – 7,4 гідроксильні групи фосфатної кислоти, як і решта іоногенних угруповань, іонізовані.

Фосфатидилхоліни відрізняються між собою ацильними групами: при С1 розташований залишок насиченої, а при С2 – ненасиченої кислот $\text{C}_{16}-\text{C}_{22}$, здебільшого $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$. Сполуки такого типу є кристалічними речовинами з характеристиками, наприклад для дипальмітоїлфосфатидилхоліну: т. топ. 235–236°C, значення $[\alpha]^{24}_{\text{D}} = +7^\circ$ (хлороформ).

Фосфатидилхоліни добувають із природних джерел послідовними екстракцією ліпідів, виділенням фосфоліпідів фракційним осадженням та хроматографічним розділенням на силікагелі.

Фосфатидилхоліни застосовуються у медицині, парфумерній і харчовій галузях промисловості.

При диспергуванні у водній фазі молекули фосфатидилхолінів здатні утворювати міцели (ліпосоми), які використовують для моделювання біологічних мембран. Така їхня здатність ґрунтується на тому, що за аналогією до попередньо викладеного в молекулі фосфатидилхоліну міститься гідрофільний (полярний) фрагмент, який називається “голівкою”, і гідрофобний – “хвіст” (рис. 3). До “голівки” належать залишки карбоксильної групи карбонових кислот, азотовмісної складової та фосфатної кислоти, а до “хвоста” – залишки аліфатичної частини ВКК. Ця амфіфільна (від грецьк. *amphi* – з обох боків, *philic* – люблячий), або біфільна, будова притаманна не тільки фосфатидилхолінам, але й іншим гліцерофосфоліпідам. Це забезпечує їхні поверхнево-активні властивості, внаслідок яких у водному середовищі формуються упорядковані структури міцел і ліпосом, які становлять основу подвійного ліпідного шару біологічних мембран й істотно впливають на їхні властивості.

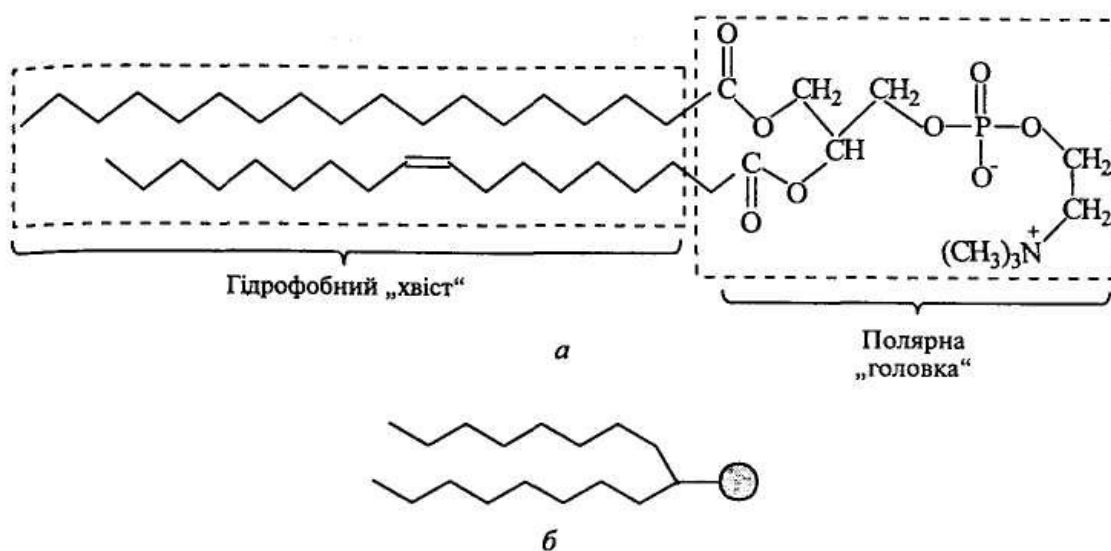


Рис. 3. Молекулярна будова фосфатидилхоліну – а та його схематичне позначення – б

Згідно із сучасними уявленнями про будову мембран їх можна розглядати за С. Сінгером і Дж. Ніколсоном (1981 р.) як певні надмолекулярні структури, подібно до замкнених фігур на зразок дисків, трубочок, міхурців, один із поперечних розрізів яких наведений на рис. 4.

Мембрана – біліпідний шар, що відокремлює цитоплазму клітини від міжклітинного середовища та поділяє її на декілька складових частин (органел).

Таку архітектуру мембран формують головним чином гідрофобна та гідрофільна взаємодії між компонентами мембран (ліпідами, білками, вуглеводами) та речовинами навколишнього середовища. Наприклад, гідрофобна взаємодія відбувається між аліфатичними залишками ВКК (“хвостами”), а гідрофільна – між полярними групами “голівки” ліпідів і навколишнім водним середовищем. Завдяки цьому зовні мембрани подібні до складних побудовань із мозаїчною структурою, яка сформована взаємодією між собою “голівки” ліпідів,

поверхневих (периферійних) білків і вуглеводів. Це забезпечує їхнє відповідне взаєморозташування з мінімумом вільної енергії.

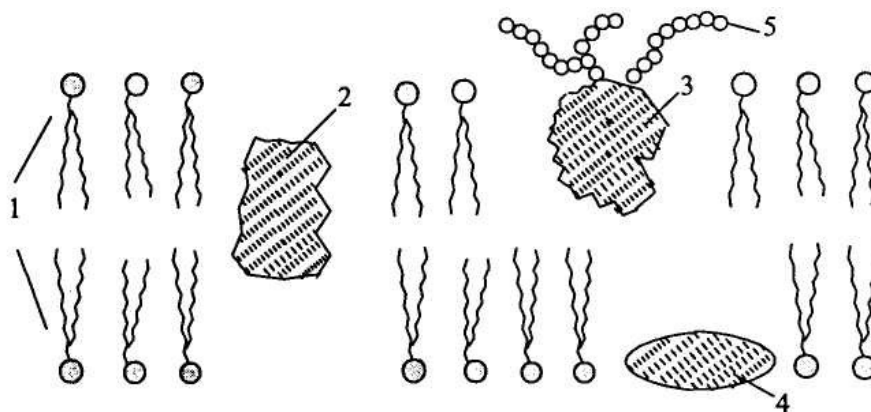


Рис. 4. Поперечний перетин мембрани за С. Сінгером–Дж. Ніколсоном:
1 – подвійний ліпідний шар, 2 – внутрішні (інтегральні) білки, 3 – частково занурені білки,
4 – поверхневі (периферійні) білки і 5 – вуглеводи

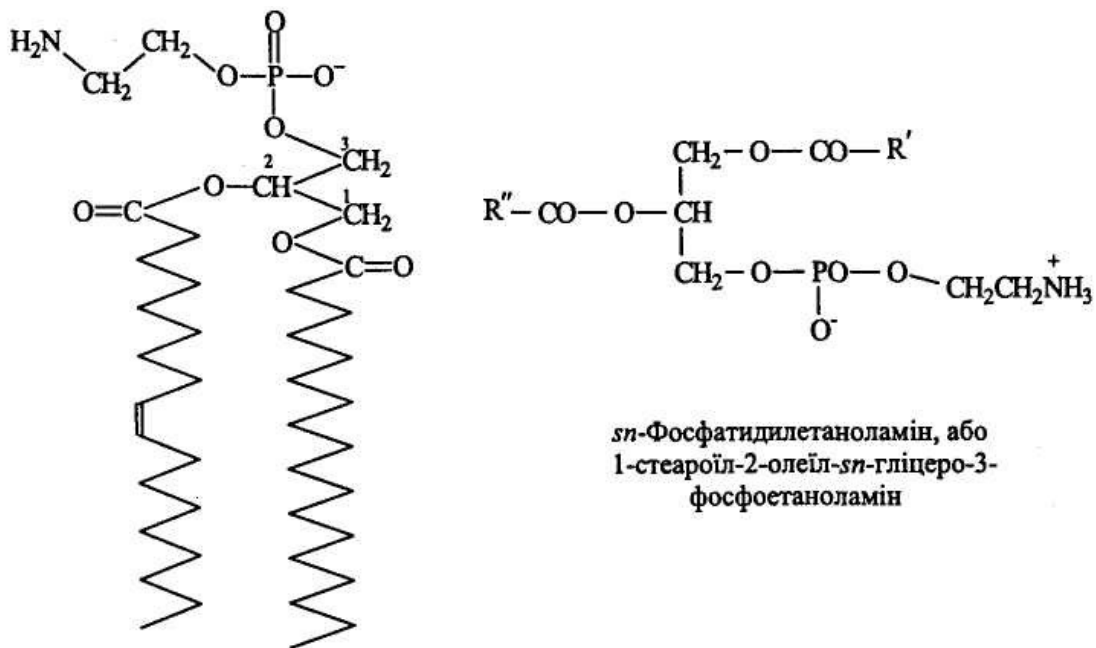
Товщина мембрани змінюється у широких межах – від подвійного ліпідного шару до складнішого, куди входять перелічені компоненти. При цьому зовнішня поверхня мембран містить поруч з білками і вуглеводами переважно фосфоліпіди на зразок фосфатидилхоліну і сфінгомієліну, а внутрішня – на зразок фосфатидилсерину і фосфатидилетаноламіну.

Із наведеної будови мембрани стає зрозумілою надзвичайна важливість для живих організмів *in vivo* процесів окиснення ліпідів (пероксидного окиснення), які є основною причиною пошкодження клітинних мембран, наприклад при опромінюванні, дії значної кількості озону тощо. Це приводить до порушення процесів метаболізму та функціонування клітин, утворення канцерогенних речовин, зменшення імунних властивостей, сприяє процесам інтоксикації тощо.

2. Фосфатидилетаноламіни (етаноламінофосфати), або 1,2-діацил-*sn*-гліцеро-3-фосфоетаноламіни, містяться у всіх тканинах тварин і рослин, але меншою мірою, ніж фосфатидилхоліни. У більших кількостях фосфатидилетаноламіни містяться у головному мозку, плазмі крові, нирках і печінці. Вони також є важливими компонентами клітинних мембран і беруть участь в обмінних реакціях. За будовою ці сполуки подібні до фосфатидилхолінів і відрізняються азотовмісним спиртом – етаноламіном $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

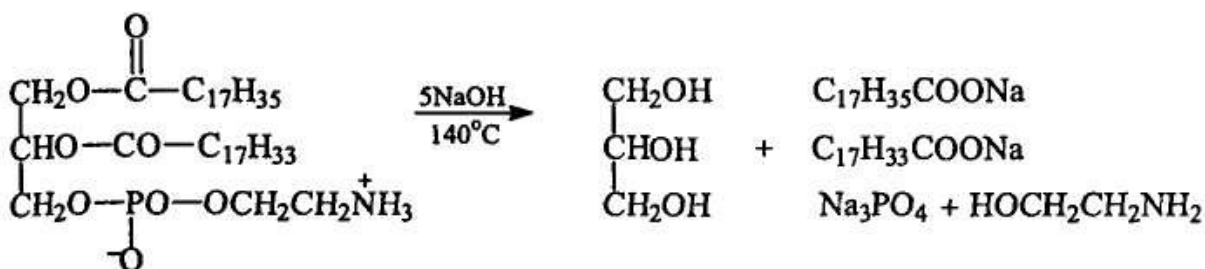
До складу фосфатидилетаноламінів входять подібні до фосфатидилхолінам ВКК, здебільшого стеаринова й олеїнова. Раніше фосфатидилетаноламіни називалися кефаліном, але, як з'ясувалося з часом, кефалін виявився сумішшю фосфатидилетаноламінів із фосфатидилсеринами.

Фосфатидилетаноламіни є кристалічними речовинами з т. топ., наприклад для дипальмітоїл- і дистеароїлфосфатидилетаноламінів $186-187^\circ$ і $180-182^\circ\text{C}$ відповідно.



sn-Фосфатидилетаноламін, або
1-стеароїл-2-олеїл-*sn*-гліцєро-3-
фосфоеаноламін

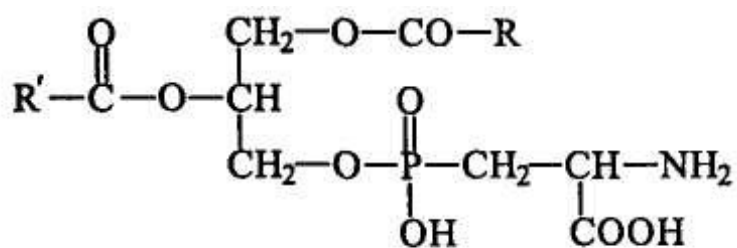
На прикладі фосфатидилетаноламіну, наведеному вище, можна прослідкувати за його гідролізом, який відбувається аналогічно і для інших складних ліпідів:



У результаті повного гідролізу утворюється суміш гліцеролу, стеарату та олеату натрію, етаноламін і фосфат натрію.

Фосфатидилетаноламіни добувають з природних джерел шляхом екстракції ліпідів і наступного розділення відповідної суміші за допомогою рідинної хроматографії. Розроблено також їхній хімічний синтез.

3. Фосфатидилсерини (серинофосфати), або 1,2-діацил-*sn*-гліцєро-3-фосфосерини, менш поширені, ніж попередні гліцєрофосфоліпіди. При цьому азотистою компонентою виступає амінокислота *L*-серин, завдяки якій фосфатидилсерини проявляють більш кислі властивості (кислі фосфоліпіди), ніж попередні представники фосфоліпідів:



sn-Фосфатидилсерин, або
1,2-діацил-*sn*-гліцєро-3-фосфо-*L*-серин

Значення фосфатидилсеринів полягає в участі синтезу фосфатидилетаноламінів *in vivo*, а також у регуляції активності багатьох мембранних ензимів.

Найбільше фосфатидилсеринів виявлено у мозку ссавців (до 15%) від загальної кількості фосфоліпідів, у тканинах серця, нирок, печінки – до 10%.

Фосфатидилсерини добувають обробкою природних або синтетичних фосфатидилхолінів *L*-серином і фосфоліпазою D. Існує також синтетичні шляхи їхнього одержання. Один із них полягає у взаємодії певної фосфатидної кислоти із захищеним серином у присутності конденсуючих агентів на зразок карбодііміду.

4. Плазмалогени (ацетальфосфати) відрізняються від розглянутих попередньо гліцерофосфоліпідів тим, що при атомі C1 гліцерольного фрагмента містять залишок альдегіду відповідних вищих карбонових кислот. Вважають, що при взаємодії такого альдегіду в умовах *in vivo* в енольній формі із гліцероловим гідроксилем утворюється етерний зв'язок:



Плазмалогени у свою чергу поділяються на певні групи, залежно від природи спирту X. У випадку азотовмісного спирту холіну плазмалоген називається *фосфатидальхоліном*, у випадку етаноламіну – *фосфатидальетаноламіном*, у випадку амінокислоти серину – *фосфатидальсерином* і у випадку інозитулу – *фосфатидальінозитолом*. Нагадаємо, що залишок всієї молекули плазмалогенів, сполучений із азотистими спиртами, амінокислотою або інозитолом (X), називається плазменілом. При цьому плазмалогени отримують відповідні назви – плазменілхолін, плазменілетаноламін тощо.

Плазмалогени є поширеними сполуками і значна їхня кількість міститься у нервових тканинах (до 22 % від загальної кількості ліпідів), м'язах тощо.

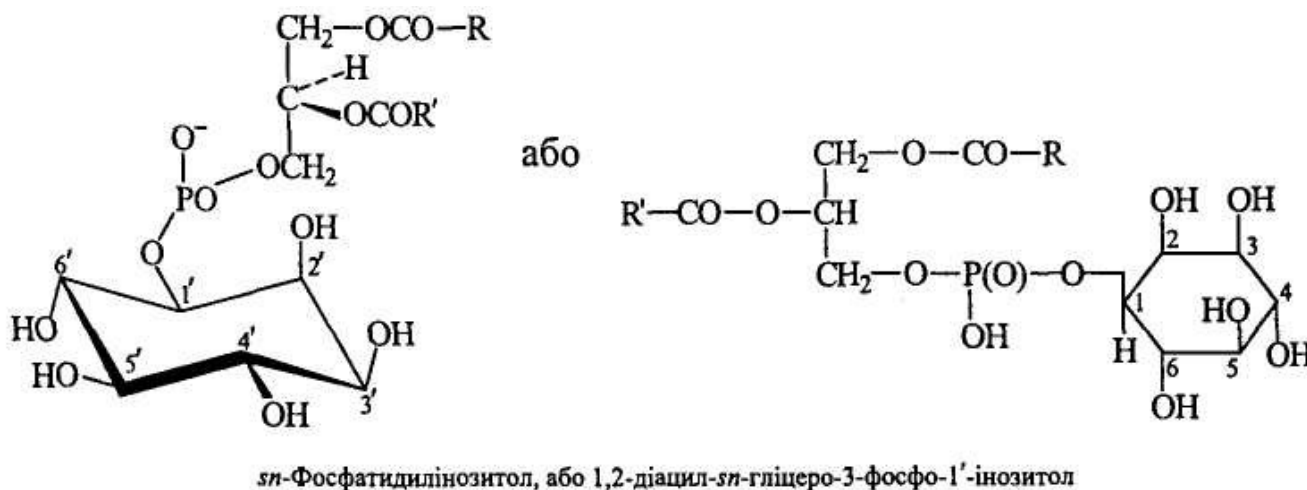
Слід зазначити, що на відміну від інших фосфоліпідів, плазмалогени здатні до повного гідролізу в кислому середовищі, але стійкі у лужному, що зумовлено наявністю етерного зв'язку.

Розроблений хімічний синтез плазмалогенів, який полягає у послідовних реакціях алкілювання гліцеролу (введення алкенільного залишку), ацилювання (введення ацильного фрагменту) та відповідного фосфорилування.

5. Фосфатидилінозитолі (інозитолфосфати, або фосфоінозиди) достатньо поширені в природі і виявлені у мікробів, тварин, рослин, здебільшого в

їхніх тканинах. У тварин вони виділені з легенів, мозку, печінки. Особливо багато фосфатидилінозитів міститься у складі нервових волокон (до 6% усіх фосфатидів). При цьому фосфатидилінозити присутні як у вільному стані, так і у вигляді білково-ліпідних комплексів.

У фосфатидилінозилах спиртом, який сполучений з фрагментом фосфатної кислоти, виступає шестиатомний циклічний спирт інозитол (інозит), або *міо*-інозитол (1,2,3,5/4,6):



У молекулі фосфатидилінозитолу положення С1 гліцеролової ланки естерифіковане насиченою ВКК, а положення С2 – ненасиченою, найчастіше арахідоною, кислотою.

Цікаво, що з 9 відомих стереоізомерів інозитолу (гексагідроксициклогексану) у природних ліпідних сполуках виявлений лише оптично недіяльний *міо*-інозитол.

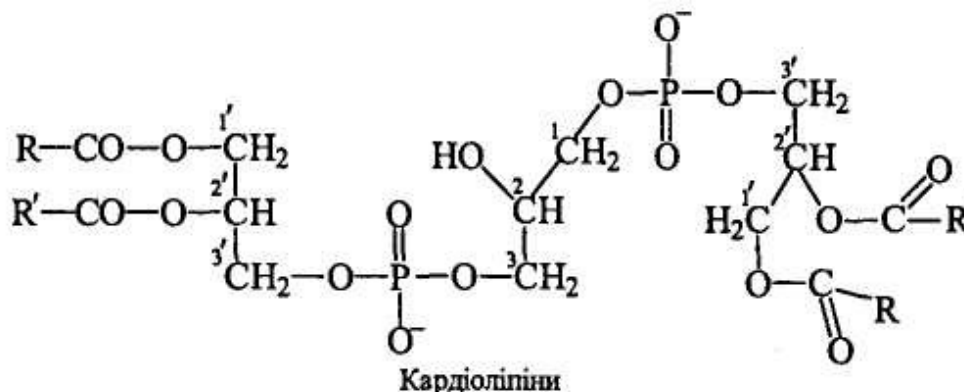
Крім наведених монофосфоінозитолів, відомі також дифосфо- і трифосфоінозитолі, в молекулах яких при атомах С4 і (або) С5 інозитольного циклу через ОН-групи розміщені залишки фосфатної кислоти – назва таких сполук 1-фосфатидилінозитол-4-фосфат і 1-фосфатидилінозитол-4,5-дифосфат відповідно.

До фосфатидилінозитолів належать також їхні глікозилпохідні (глікозилфосфатидилінозитолі), в молекулах яких в положеннях 2 і 6 інозитолу містяться залишки моно- або олігосахаридів (найчастіше *D*-глюкози і *D*-манози).

Фосфатидилінозитолі добувають здебільшого із дріжджів або мозку тварин екстракцією відповідними сумішами органічних розчинників у присутності кислот із подальшими розділенням та хроматографічною очисткою.

6. Кардіоліпіни. До гліцерофосфоліпідів належать також складніші сполуки на зразок дифосфатидилгліцеролів, у молекулах яких містяться кілька залишків гліцеролу та фосфатної кислоти. З них заслуговують на увагу сполуки під назвою кардіоліпіни, або 1,3-*bis*-(1',2'-діацил-*sn*-гліцеро-3'-фосфо) гліцероли, молекула яких складається з трьох залишків гліцеролу, сполучених двома

фосфодіестерними групами в положеннях 1 і 3. Гідроксильні групи двох крайніх гліцеролів ацильовані вищими карбоновими кислотами, найчастіше лінолевою:

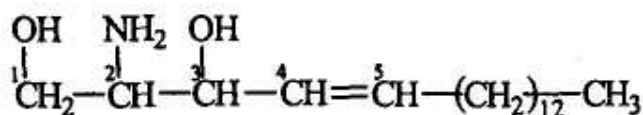


Нативні кардіоліпіни за нормальних умов є нестабільними воскоподібними речовинами або в'язкими рідинами. Під дією розчинів луку відщеплюють залишки карбонових кислот і перетворюються у 1,3-біс-(1',2'-діацил-*sn*-гліцеро-3'-фосфо) гліцерол. Здебільшого їх виділяють із серцевого м'язу великої рогатої худоби.

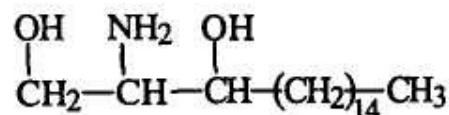
Кардіоліпіни містяться як основний ліпідний компонент у внутрішніх мембранах мітохондрій, дріжджах і деяких бактерій у кількості до 10 % від усіх фосфоліпідів. Вони сприяють процесам окиснювального фосфорилування, або транспорту електронів у дихальному ланцюгу. Кардіоліпіни володіють також імуногенними властивостями. Вони знайшли застосування як ліпідний гаптен при діагностиці сифілісу (реакція Вассермана).

3.1.2. Сфінголіпіди

Сфінгофосфоліпіди є другою важливою групою поширених ліпідів мембранного походження. Найчастіше вони містяться у нервових тканинах печінки; входять до складу нирок, легенів і, особливо, сірої та білої речовини мозку. На відміну від гліцерофосфоліпідів, побудованих на основі гліцеролу, сфінгофосфоліпіди сформовані на основі двоатомного аміноспіру *сфінгозину* з 18 атомами Карбону або його насиченого аналога – *сфінганіну*:

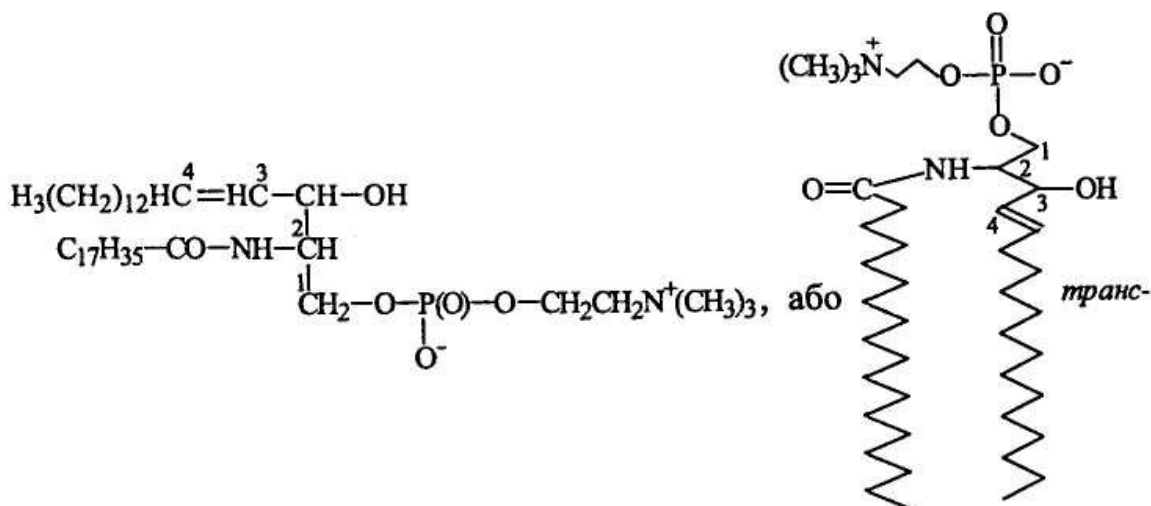
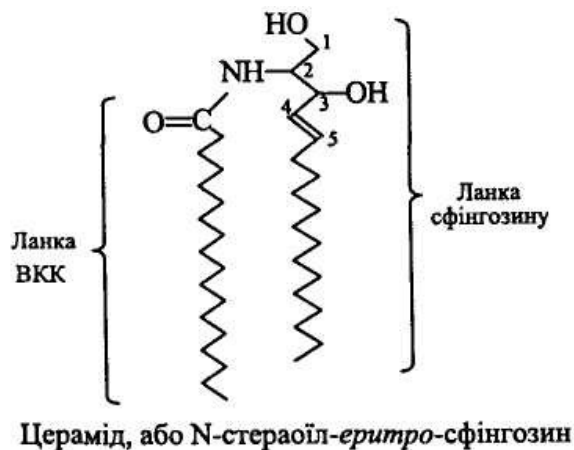


Сфінгозин, або
(2*S*, 3*R*, 4*E*)-2-аміно-4-*транс*-
октадецен-1,3-діол (*D*-еритро-ізомер)



Сфінганін, або
2*S*, 3*R*-2-амінооктадекан-1,3-діол
(*D*-еритро-ізомер)

У сфінгофосфоліпідах такі аміноспирти сполучені із вищими карбоновими кислотами амідним зв'язком. Сполуки сфінгозину лише із ВКК (так звані *N*-ацильовані сфінгозини) називають *церамідами*:



Цераміди формально до сфінгофосфоліпідів не належать, але виконують функції їхніх попередників у процесах біосинтезу. Так, цераміди здатні сполучатися за первинним гідроксилем при С1 сфінгозину з залишками фосфатної кислоти, які, у свою чергу, з'єднані з азотистими основами на зразок холіну (найчастіше), етаноламіну, серину. При цьому утворюються найпоширеніші сфінгофосфоліпіди – *сфінгомієліни*. Останніх можна розглядати також як фосфохолінові похідні цераміду.

У сфінгофосфоліпідах ацильними групами найчастіше виступають залишки стеаринової, лігноцеринової, нервонової кислот (табл. 2).

За своєю будовою сфінгомієліни подібні до гліцерофосфоліпідів, мають два довгі гідрофобні ланцюги та гідрофільну “головку” цвітер-іонного характеру, що обумовлює їхні поверхнево-активні властивості.

Окрім двох основних груп фосфоліпідів (гліцерофосфоліпідів і сфінгофосфоліпідів), у природі існують також інші, менш поширені: діольні фосфоліпіди і фосфоноліпіди.

3.1.3. Діольні фосфоліпіди

Діольні фосфоліпіди містять у своїх молекулах замість ланки гліцеролу залишок діолу $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n = 2-6$), і в іншому своєю будовою подібні до

гліцерофосфоліпідів. Вони виявлені у тканинах ссавців, насінні рослин і мікроорганізмах, де їхній вміст незначний і не перевищує 1% від гліцерофосфоліпідів. Діольні фосфоліпіди мають різнопланову біологічну дію, наприклад викликають гемоліз еритроцитів, збільшують проникність мембран. Так, діольні фосфатидилхоліни конкурують із іншими інгібіторами ацетилхоліну.

3.1.4. Фосфоноліпіди

Фосфоноліпіди за хімічною будовою нагадують гліцерофосфоліпіди і відрізняються від них тим, що залишок спирту сполучений із фосфатною кислотою Р–С-зв'язком. Із таких сполук, наприклад відповідних аналогів фосфатидилетаноламіну, відомі також *сфінгофосфоноліпіди*, *глікосфінгофосфоноліпіди*, *фосфогліцерофосфоноліпіди*, які можна розглядати як похідні 2-аміноетилфосфонової кислоти.

Фосфоноліпіди переважно містяться у моллюсках та інших морських організмах, у ссавців вони виявлені у незначних кількостях. Вважають, що біологічна роль фосфоноліпідів пов'язана з високою стійкістю Р–С-зв'язку до ензиматичного гідролізу.

3.2. Гліколіпіди

До другої групи складних ліпідів – гліколіпідів, належать сполуки, що містять залишки вуглеводів, сполучених із ліпідною основою.

До найпоширеніших гліколіпідів належать естери вищих карбонових кислот і сфінгозину (*глікосфінголіпіди*) або гліцеролу (*глікогліцероліпіди*), сполучених з вуглеводними залишками (*D*-галактозою, *D*-глюкозою, олігосахаридами, галактозо- або глюкозаміном, *N*-ацетилнейраміновою кислотою тощо).

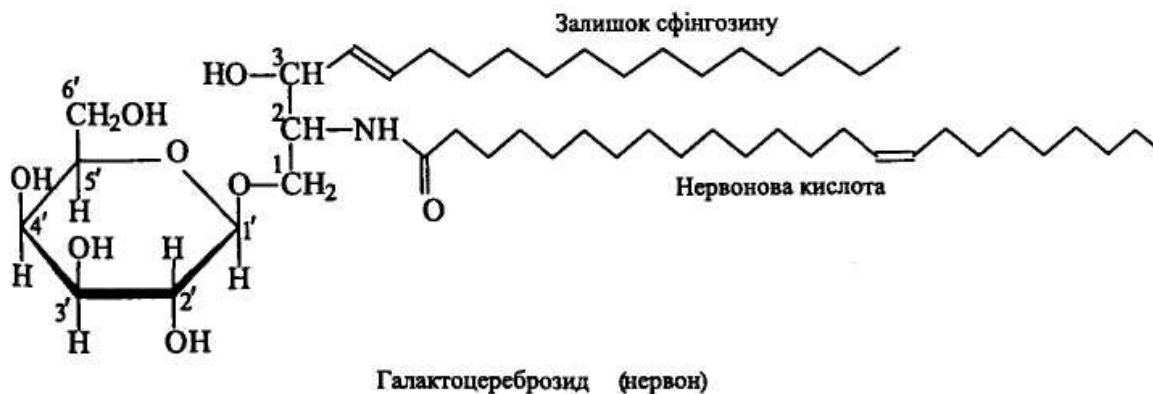
3.2.1. Глікосфінголіпіди

Глікосфінголіпіди є естерами церамідів (*N*-ацилсфінгозинів) із відповідними моносахаридами і залежно від будови вуглеводної складової поділяються на *цереброзиди*, *гангліозиди*, *сульфатиди* та *глобозиди*.

Глікосфінголіпіди відіграють важливу роль у життєдіяльності біологічних мембран і входять здебільшого до складу тканин мозку.

3.2.1.1. Цереброзиди

Цереброзиди. За хімічною будовою цереброзиди (моноглікозилцераміди) подібні до сфінгофосфоліпідів на зразок сфінгомієлінів, але, на відміну від останніх, не містять фрагментів фосфатної кислоти й азотистої основи. Цереброзиди містяться у тканинах людини, тварин та рослин. Найпоширенішими з них є галакто- та глюкоцереброзиди, в яких церамідна основа молекули сполучена з *D*-галактозою або *D*-глюкозою відповідно:



При цьому залишки згаданих вуглеводів сполучені з керамідною основою β -глікозидним зв'язком, за винятком фукози, яка у фукоцереброзидах приєднана відповідним α -зв'язком. До складу галактоцереброзиду (1'- β -D-галактопіранозил-N-нервоноїлсфінгозину) входить нервова кислота, сполучена амідним зв'язком із сфінгозином, і β -D-галактоза, приєднана β -глікозидним зв'язком до гідроксилу сфінгозину при C1. Залежно від природи ВКК відомі різні галактоцереброзиди, наприклад, *френозин* містить церебронову кислоту (табл. 1), а *церазин* – лігноцеринову.

Цереброзиди є твердими речовинами, що не розчиняються у воді, але розчиняються в органічних розчинниках. При кислотному гідролізі розщеплюються на складові сфінгозини, ВКК і моносахариди.

Цереброзиди використовуються як діагностичні біопрепарати, внаслідок чого розроблені синтетичні методи їхнього одержання шляхом глікозилування бензоїлцерамідів за реакцією Кьонігса-Кнорра.

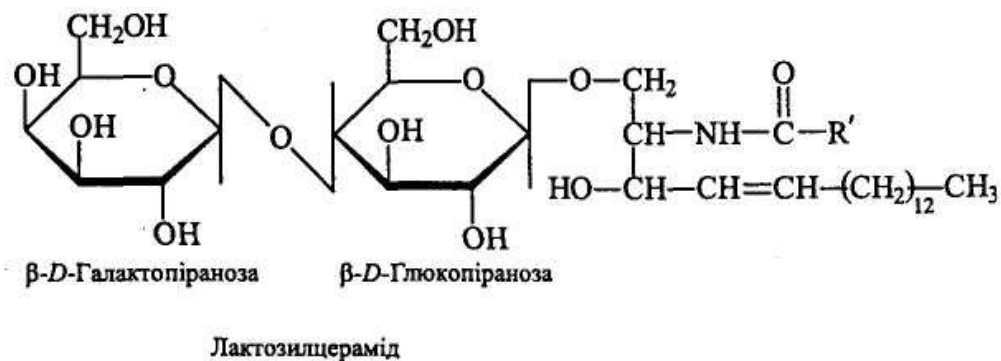
3.2.1.2. Гангліозиди

Гангліозиди. До гангліозидів належать глікосфінголіпіди, які містять одну або кілька молекул N-ацетилнейрамінової (сіалової) кислоти, як складової вуглеводної компоненти. За хімічною будовою гангліозиди подібні до цереброзидів, але на відміну від них містять не один фрагмент моноцукру, а олігосахаридний блок із кількох ланок моноцукрів і однією або більшою кількістю ланок сіалової кислоти. Крім олігосахаридів до складу гангліозидів входять також фрагмент кераміду, який складається із залишків сфінгозину (C_{18} – C_{20}) та насичених ВКК (C_{16} – C_{22}).

Неацильовану нейрамінову кислоту можна уявити як продукт конденсації пірвіноградної кислоти з аміноцукром манозаміном:

3.2.1.3. Глобозиди

Глобозиди (олігоглікозилцераміди) відрізняються від гангліозидів природою вуглеводного фрагмента, в ролі якого виступають олігоцукри на зразок дицукру лактози, трисахариду галактозиллактози тощо. Наприклад, глобозид *лактозилцерамід*, який міститься в мембранах еритроцитів, має таку будову:



До складу лактозилцераміду (цитоліпіну Н) входить дицукор лактоза, побудований із ланок β -D-галактопіранози і β -D-глюкопіранози, сполучений останнім фрагментом вуглеводу з церамідним залишком β -глюкозидним зв'язком.

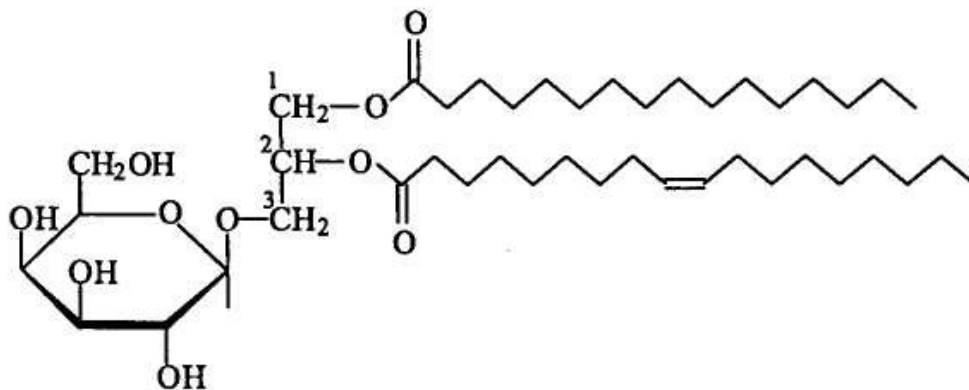
3.2.1.4. Сульфатиди

Сульфатиди (цереброзидосульфати). До сульфатидних глікофінголіпідів належать сульфатовані похідні цереброзидів, наприклад поширений галактоцереброзидосульфат (3'-сульфогалактоцереброзид), у молекулі якого гідроксил при С3 піранозного циклу D-галактози естерифікований сульфатною кислотою. Сульфатиди такої будови виявлені в сірій речовині мозку ссавців, але у меншій кількості, ніж цереброзиди.

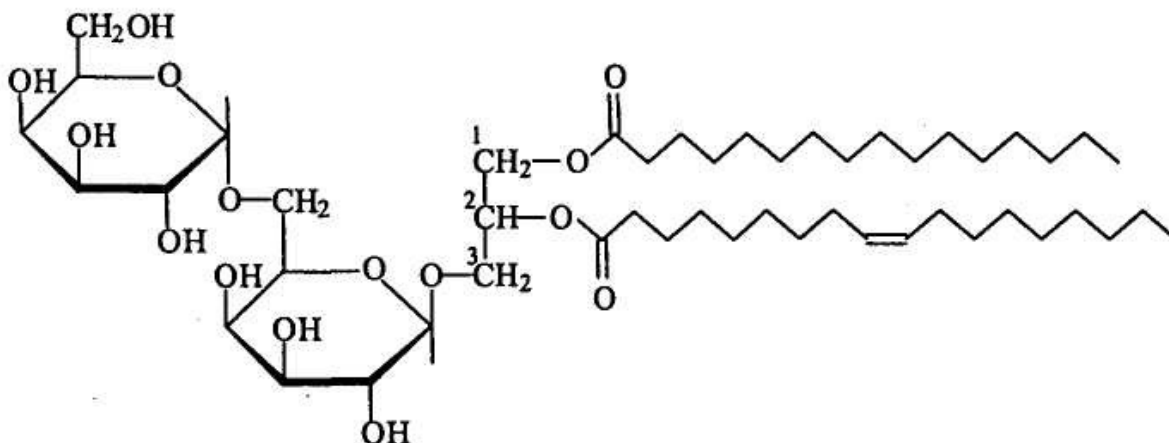
3.2.2. Глікогліцероліпіди

Глікогліцероліпіди (глікозилдигліцериди). До цієї групи гліколіпідів належать естери гліцеролу та насичених і ненасичених ВКК. Гліцерол при атомі С3 етерним зв'язком сполучений з моно- або олігоцукрами. Такі гліколіпіди бувають моноглікозилдіацилгліцеролами, диглікозилдіацилгліцеролами тощо.

Сполуки наведеного типу містяться у нервових тканинах ссавців, вищих рослинах, водоростях, деяких бактеріях. Крім того, у фотосинтезуючих бактеріях виявлені також відповідні сульфопохідні, наприклад 3-О-(6-сульфо-6-дезоксид- α -D-глюкопіранозил)-1,2-діацил-*sn*-гліцероли. При цьому глікогліцероліпіди, що виявлені в хлоропласті, складаються із залишків галактози, галактозилгалактози, та гліцеролових естерів полієнових ВКК, а в грампозитивних бактеріях – із залишків здебільшого дисахаридів, побудованих з ланок глюкози, галактози, манози, і естерів розгалужених ВКК. Грамнегативні бактерії синтезують глікогліцероліпіди, до складу яких входять уронові кислоти.



Моногалактозилдіацилгліцерол, або 3-*O*-β-*D*-галактопіранозил-1- пальмітоїл-2-олеоїл-*sn*-гліцерол



Дигалактозилдіацилгліцерол,
або 3-*O*-α-*D*-галактопіранозил-(1', 6')-*O*-β-*D*-галактопіранозил-1-пальмітоїл-2-олеоїл-*sn*-гліцерол

Гліколіпіди цієї групи беруть участь у фотосинтезі, забезпечуючи при цьому стеричну орієнтацію молекул хлорофілу, а бактеріальні глікогліцероліпіди є біогенетичними попередниками ліпотьохоевих кислот, у молекулах яких вони становлять ліпідну частину.

Глікогліцероліпіди виділяють із листків різних рослин (шпинату, люцерни, конюшини та інших), пшеничного борошна або з відповідних бактерій. Останнім часом розроблений також їхній повний синтез, який полягає у конденсації ацетобромосахаридів із відповідними похідними гліцеролу.

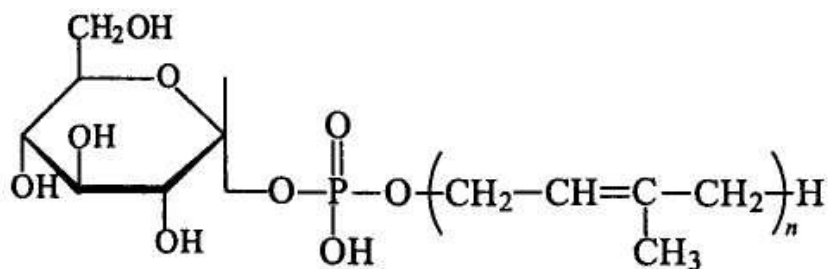
Природні глікогліцероліпіди є воскоподібними, твердими аморфними речовинами або в'язкими рідинами, що добре розчиняються у суміші хлороформу з метанолом.

Крім двох основних груп гліколіпідів (глікосфінголіпідів і глікогліцероліпідів), які забезпечують функціональну організацію та будову клітинних мембран і містяться переважно у головному мозку, не можна не згадати про інші групи природних гліколіпідів: поліпренілфосфатосахаридів і гліколіпідів мікроорганізмів (ліпополісахаридів).

3.2.3. Поліпренілфосфатоцукри

Поліпренілфосфатоцукри являють собою естери вуглеводів (глюкози, манози, галактози, *N*-ацетилглюкозаміну, олігосахариду) з фосфатною або

пірофосфатною кислотою, яка, у свою чергу, сполучена із залишком поліпренолу з кількістю ізопреноїдних ланок від 6 до 21:



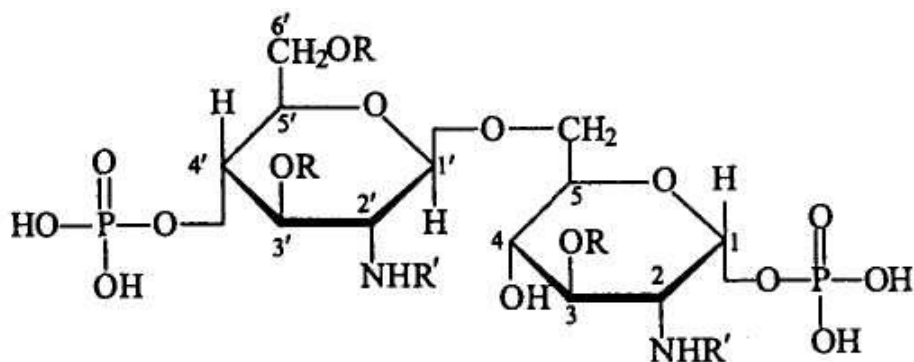
Поліпренілфосфатосахарид

Залежно від походження кількість ізопреноїдних ланок може змінюватися від 14 до 24 у клітинах еукаріот, при цьому кінцева ланка з OH-групою є насиченою; для бактерій ця кількість ланок становить 10–12 і всі вони ненасичені.

Такі сполуки входять до складу бактеріальних клітин, деяких пептидогліканів і відіграють важливу роль у багатьох ензиматичних процесах. Поліпренілфосфатоцукри вважають проміжними сполуками при біосинтезі вуглеводовмісних біополімерів (полісахаридів, глікопротеїнів, ліпополісахаридів).

3.2.4. Ліпополіцукри (гліколіпіди мікроорганізмів)

Гліколіпіди мікроорганізмів є змішаними біополімерами складної, часто різної будови, що включає у свою структуру ліпідну та полісахаридну частини, особливості будови якої залежать від виду бактерій. Ліпідна складова є здебільшого дисахаридом *D*-глюкозаміну, ланки якого сполучені β-1,6-зв'язком і до якого в положенні 1,4' приєднані залишки фосфатної кислоти:



Ліпополісахариди

При цьому обидві аміногрупи і частина гідроксильних груп глюкозаміну ацильована здебільшого насиченими та нерозгалуженими ВКК (до C₂₆). Природа залишків вищих карбонових кислот R та їхнє співвідношення у різних бактерій може відрізнятись. У молекулах ліпополісахаридів ліпідна частина через фосфатні групи сполучена із внутрішньою полісахаридною частиною, яка, у свою чергу, складається з 2-6 молекул моноз на зразок *L*-гліцери-*D*-мано-гептози і 3-дезоксид-*D*-мано-октулозонової кислоти. Часто до цих моноз приєднані залишки фосфатної, пірофосфатної кислот та 2-аміноетилфосфатні фрагменти. Крім того, в положенні

C6' або до іншого неацильованого гідроксилу глюкозамінного дисахариду приєднаний зовнішній полісахарид, який містить залишки *D*-глюкози, *D*-галактози, *D*-глюкозаміну. Будова ліпополісахаридів ускладнюється, якщо до зовнішнього макроланцюга полісахариду приєднаний регулярний гомо- або гетероолігосахарид, який складається, у свою чергу, із певних блоків моносахаридів, природа яких може включати понад 50 різновидів пентоз, гексоз; їхні дезокси-, амінопохідні, відповідні вуглеводні кислоти тощо.

Ліпополісахариди відіграють важливу роль у життєдіяльності бактерій. Вони беруть участь у транспорті крізь мембрани різних речовин, виконують функції антигенів, стабілізаторів мембран, розпізнають інші бактерії тощо.

3.3. Сульфоліпіди

Сульфоліпіди можна розглядати як похідні гліколіпідів, в яких залишок сульфату утворює естерний зв'язок з гідроксилом вуглеводного компоненту.

3.4. Синтез складних ліпідів

Синтез складних ліпідів найчастіше виконують з метою утворення на їхній основі мембран заданої будови та доказу виділення з того чи іншого джерела природних ліпідів. Синтез самих природних ліпідів для різнопланового застосування в умовах *in vitro* не застосовують.

У процесах синтезу складних ліпідів унаслідок їхньої складної хімічної будови необхідно застосувати значний арсенал методів органічного синтезу. При цьому основними етапами синтезу ліпідів вважають такі:

- 1) ацилювання,
- 2) алкілювання,
- 3) глікозилування,
- 4) фосфорилування.

Ацилювання гліцеролу або NH₂-групи азотовмісних компонент проводять за допомогою відомих ацилюючих агентів на зразок вищих карбонових кислот, їх галогенангідридів, ангідридів, естерів тощо.

Алкілювання проводять для утворення етерного зв'язку при введенні алкільної групи головним чином до гліцеролу й інозитулу. З цією метою найчастіше застосовують алкілгалогеніди або алкілові естери *n*-толуенсульфонових і метансульфонових кислот.

При синтезі плазмалогенів застосовують *цис*-алкенілметансульфонати, *цис*-алкенілброміди, ацеталі відповідних альдегідів.

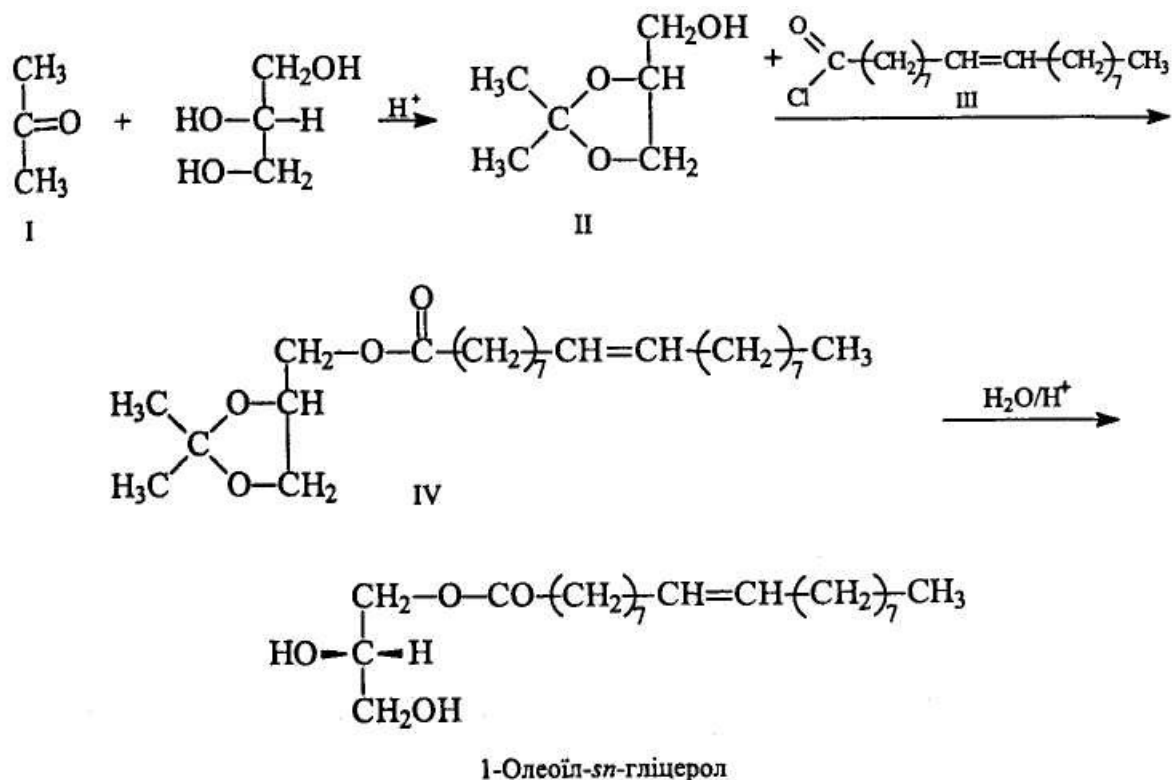
Глікозилування, необхідне при синтезі гліколіпідів, полягає у використанні тих самих методів, що і для синтезу вуглеводів (реакція В. Кьонігса–Д. Кнорре та інші методи).

Фосфорилування необхідне при синтезі фосфоліпідів із метою утворення естерного зв'язку фосфатної кислоти з гліцеролом, *міо*-інозитолом, етаноламіном, холіном тощо. При фосфорилуванні виникає потреба активації як фосфатної кислоти, так і гідроксилвмісного компонента. Активацію фосфатної кислоти виконують за допомогою застосування хлорофосфатів, ангідриду P₂O₅, срібних солей фосфатної кислоти; активацію спиртів – за допомогою відповідних галогенопохідних.

Крім того, у деяких випадках виникає необхідність тимчасового або селективного захисту функціональних груп фосфоліпідів, враховуючи їхню схильність до гідролізу та окиснення.

На деяких прикладах розглянемо синтези найголовніших сполук ліпідної природи.

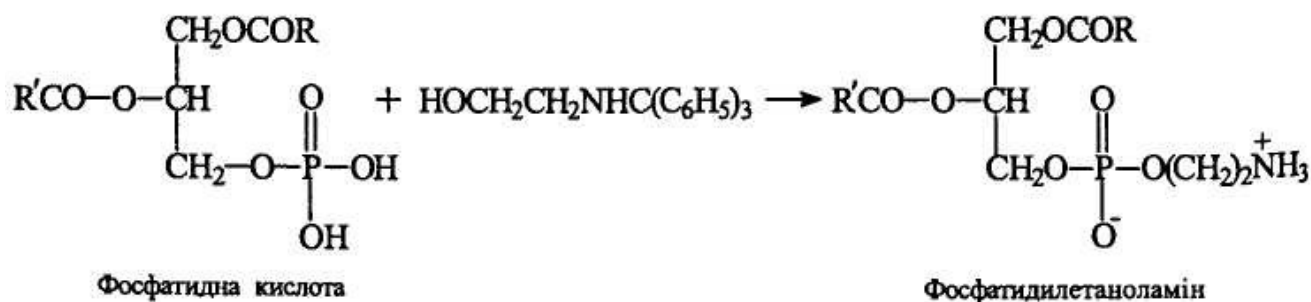
Синтез моноацилгліцеролу відбувається під дією відповідного ацилюючого агента на попередньо захищений гліцерол у вигляді ізопропіліденової або бензиліденової похідних, наприклад:



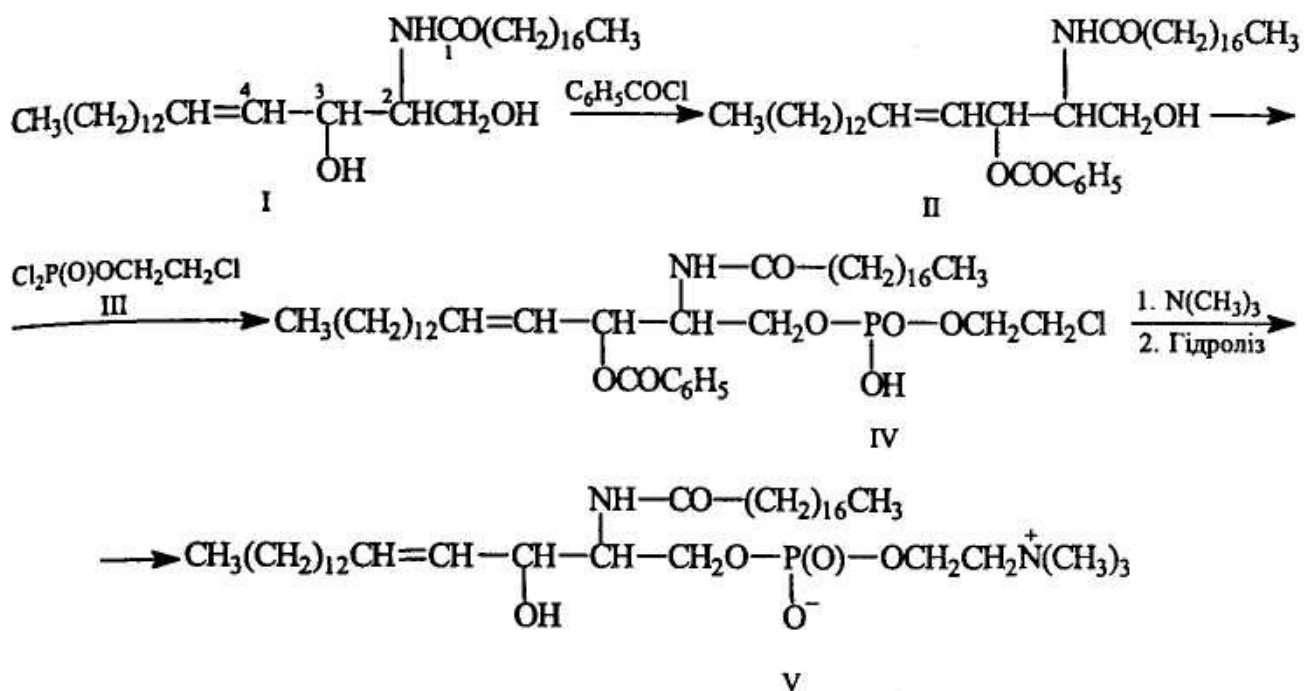
Захист віцинальних гідроксилів проводять за допомогою ацетону **I** у кислому середовищі. На утворений при цьому кеталь гліцеролу **II** діють відповідним галогенангідридом, наприклад олеоїлхлоридом **III**, що дає змогу отримати 2,3-ізопропіліден-1-олеоїл-*sn*-гліцерол **IV**. При гідролізі останнього відщеплюється захисна група з одержанням відповідного моноацилгліцеролу.

Синтез 1,2-діацилгліцеролу відбувається аналогічно, але ускладнюється спонтанним перегрупуванням ацильних залишків з 1,2- до 1,3-положення. З метою

Крім того, фосфоліпіди синтезують виходячи з фосфатидної кислоти, за допомогою її естерифікації відповідно модифікованими аміноспиртами. Як такі модифіковані аміноспирти використовують переважно похідні холіну $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-$: тозилхолін ($\text{X} = \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{O}^-$), ацетатхолін ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$). З цією метою застосовують також похідні етаноламіну $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHX}$ на зразок *N*-нітроетаноламіну ($\text{X} = \text{O}_2\text{NO}^-$) і *N*-третилетаноламіну ($\text{X} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$). Для останнього взаємодію з фосфатидною кислотою можна уявити так:



Синтез сфінгофосфоліпідів розглянемо на прикладі одержання сфінгомієліну:



У вихідному цераміді спочатку захищають гідроксил в положенні С3 за допомогою бензоїлхлориду. Утворений 3-О-бензоїлцерамід II фосфорилують β-хлоретилдихлорофосфатом III до сполуки IV. Обробка останньої триметиламіном і наступний гідроліз веде до сфінгомієліну V.

РОЗДІЛ 4. ІЗОПРЕНОЇДИ

4.1. Терпени

Природні терпенові сполуки часто містяться у ліпідах у вигляді негідролізуючої (неомилюваної) складової, внаслідок чого їх також відносять до ліпідів. Такі терпенові сполуки отримали назву ізопреноїди, яка походить від назви дієнового вуглеводню ізопрену C_5H_8 – основної ланки будови їхніх молекул. До ізопреноїдів належать безпосередньо терпени, каротини, каучук, гутаперча, запашні речовини, стероїди, рослинні пігменти (барвники), вітамін А, феромони тощо. Частина ізопреноїдів буде розглянута окремо як природні: вітаміни, запашні речовини, барвники, регулятори росту рослин.

Терпенами називаються природні біологічно активні сполуки здебільшого рослинного та рідше тваринного походження загальної формули $(C_5H_8)_n$ де $n = 2-8$.

Залежно від значення n розрізняють:

- гемітерпени (C_5H_8) ($n = 1$),
- монотерпени $C_{10}H_{16}$ ($n = 2$),
- сесквітерпени $C_{15}H_{24}$ ($n = 3$),
- дитерпени $C_{20}H_{32}$ ($n = 4$),
- сестертерпени $(C_{25}H_{40})$ ($n = 5$),
- тритерпени $(C_{30}H_{48})$ ($n = 6$) тощо.
- При $n = 10$ і більше сполуки називаються політерпенами.

З наведеного переліку заслуговують на увагу монотерпени, сесквітерпени, дитерпени, тритерпени, тетратерпени і політерпени та їхні кисневмісні похідні (спирти, естери, альдегіди, кетони, кислоти та інші) – *терпеноїди*, як найбільш поширені у природі.

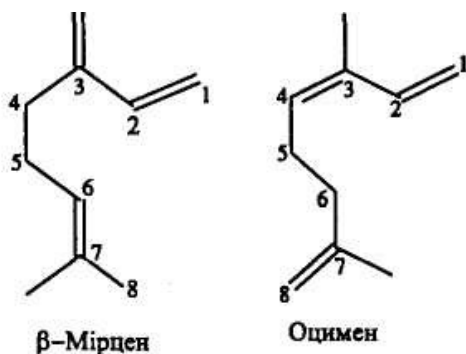
4.1.1. Монотерпени

Монотерпени, які часто називають просто терпенами, доволі поширені у природі і значна їхня частина міститься в різноманітних запашних (ефірних) оліях рослинного походження (трояндова, цитринова, м'ятна тощо). За хімічною будовою вони бувають ациклічними та здебільшого циклічними вуглеводнями або їхніми кисневмісними похідними, які називаються, як вже згадувалося, терпеноїдами.

Більшість природних терпенів побудовано з ланок ізопрену, сполучених між собою за типом “голова до хвоста” за так званим “ізопреновим” правилом Л. Ружички (1920 р.). За дослідження терпенових сполук останній став лауреатом Нобелівської премії з хімії 1939 р. Слід зазначити, що у природних умовах терпени утворюються складнішим шляхом.

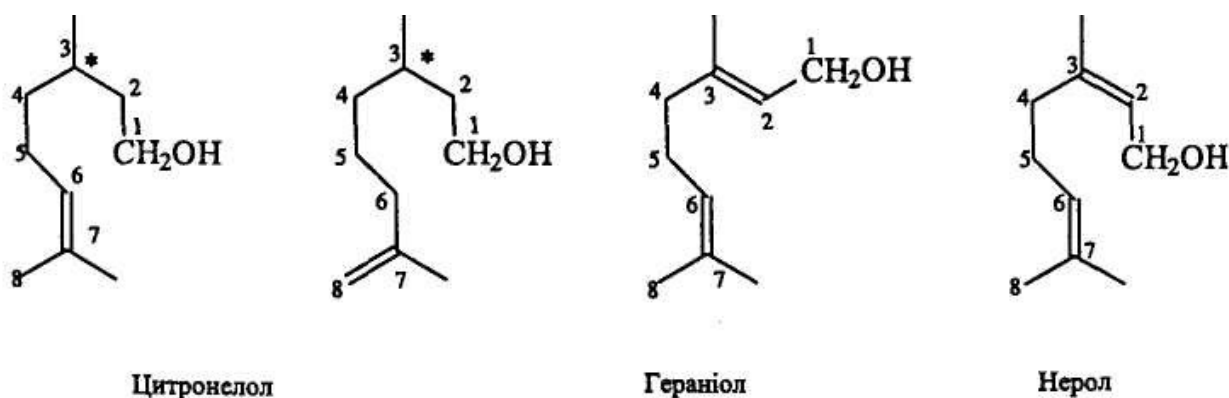
Ациклічні монотерпени.

До основних сполук цього виду належать димери ізопрену – мірцен (7-метил-3-метилен-1,6-октадієн) та оцимен (3,7-диметил-1,3,7-октатриєн), які містяться в деяких запашних оліях:



Мірцен є рідиною з запахом скипидару і т. кип. 171-172°C, входить до складу запашних олій лавра благородного та хмелю. *Оцимен* – рідина з т. кип. 72-74°C при 15 мм рт. ст., міститься в запашних оліях базилику (*Ocimum basilicum*) або волошок справжніх.

До найважливіших кисневмісних похідних монотерпенів належать спирти й альдегіди подібної структури на зразок:



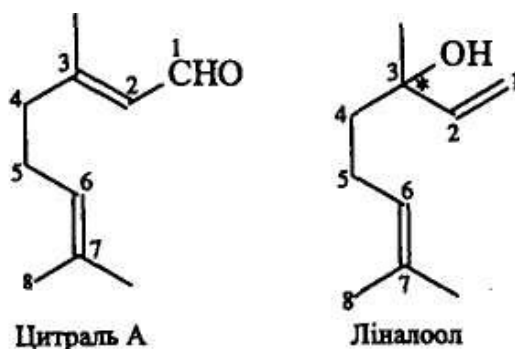
Цитронелол і його естери містяться в трояндовій, геранієвій, цитронеловій, пеларгоновій та інших запашних оліях. У природі він існує у вигляді сумішей двох структурних ізомерів: 3,7-диметил-6-октен-1-олу з ізопропіліденовим фрагментом на кінці молекули і 3,7-диметил-7-октен-1-олу з ізопропенільним фрагментом, які співвідносяться 80:20 відповідно. Кожному з цих ізомерів відповідають по два енантіомери внаслідок хіральності атома С3. Лівообертаючий енантіомер з ізопропіліденовим фрагментом застосовується в парфумерії, для виготовлення харчових есенцій.

Синтетичним шляхом цитронелол одержують при каталітичному гідруванні гераніолу в присутності нікелю, кобальту.

Гераніол (2*E*-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол) і *нерол* (2*Z*-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол) є геометричними ізомерами, містяться в запашних оліях на зразок трояндової, геранієвої, пальмотрояндової та інших. Вони мають вигляд рідин із т. кип. 229–230° і 225–226°C відповідно. При нагріванні гераніолу в присутності

етилату натрію утворюється його геометричний *Z*-ізомер – нерол. Крім будови, ці сполуки відрізняються ароматом троянд. Гераніол і нерол застосовується в парфумерії як ароматні речовини, для надання певного запаху милам і мийним речовинам.

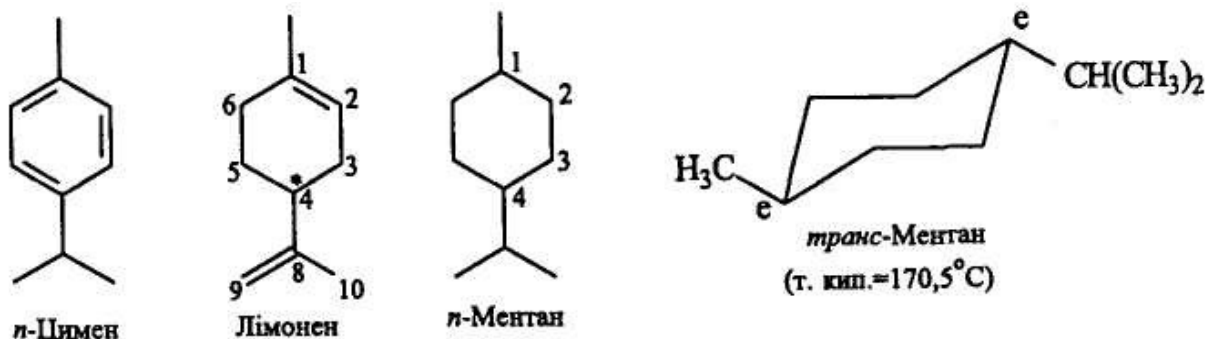
При окисненні гераніолу та неролу утворюються альдегіди *цитраль А* (2*E*-3,7-диметил-2,6-октадієналь), або *гераніаль*, з т. кип. 118°C при 20 мм рт. ст. і *цитраль В* (2*Z*-3,7-диметил-2,6-октадієналь), або *нераль*, з т. кип. 117°C при 20 мм рт. ст. відповідно:

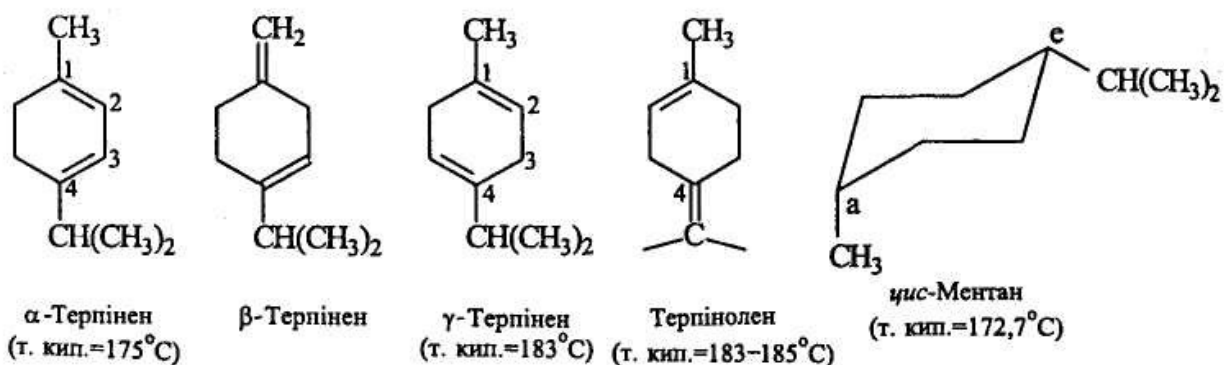


Природний цитраль являє собою суміш цих двох геометричних ізомерів (цитралю А і цитралю В). Запах цитралю нагадує запах цитрусових, оскільки він входить до складу цитринових запашних олій.

Оптично діяльний *ліналоол* (3,7-диметил-1,6-октадієн-3-ол) з т. кип. 199°C як (-)-, так і (+)-ізомер, а також його естери, входять до складу різних запашних олій: (-)-ліналоол до лавандової, трояндової тощо, а (+)-ліналоол до коріандрової, помаранчевої тощо. Унаслідок цього такі сполуки застосовуються в парфумерії для створення різноманітних запашних композицій.

Циклічні монотерпени бувають моно- та біциклічні. Із моноциклічних найважливішим є лімонен, терпінени, ментан. Їх можна розглядати як похідні повністю або частково гідрованого ароматичного вуглеводню *n*-цимену (*n*-цимолу), що входить до складу кминної та евкаліптової запашних олій:



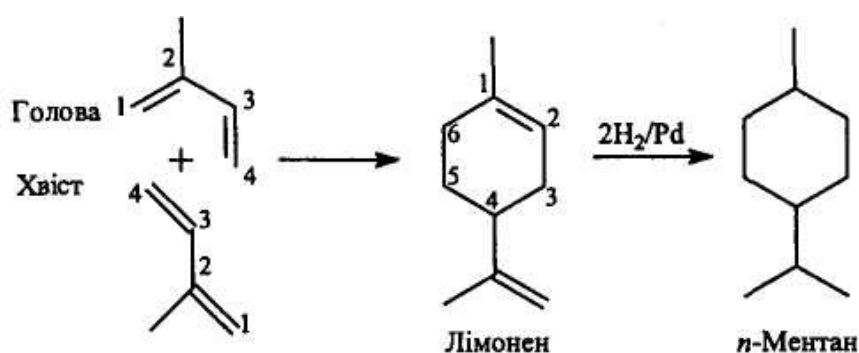


Ментан (4-ізопропіл-1-метилциклогексан) існує у вигляді двох геометричних ізомерів і виявлений лише в деяких оліях. У промислових умовах його добувають каталітичним гідруванням лімонену.

Лімонен (4-ізопропеніл-1-метилциклогекс-1-ен) з т. кип. 175,5-176,5°C проявляє оптичні властивості (значення питомого обертання $[\alpha]^{20}_D = \pm 125^\circ$), існує у вигляді двох енантіомерів і рацемату (дипентену). Так, (-)-лімонен міститься в оліях м'яти, цитрини, хвої та скипидарі. (+)-Лімонен входить до складу померанцевої (до 90%), селерової (до 60%), кминної (до 40%) та деяких інших запашних олій.

Енантіомери лімонену мають приємний запах цитрини і використовуються як запашні речовини. (\pm)-Лімонен та його похідні містяться у скипидарі, природних фізіологічно активних речовинах гашишу (марихуані).

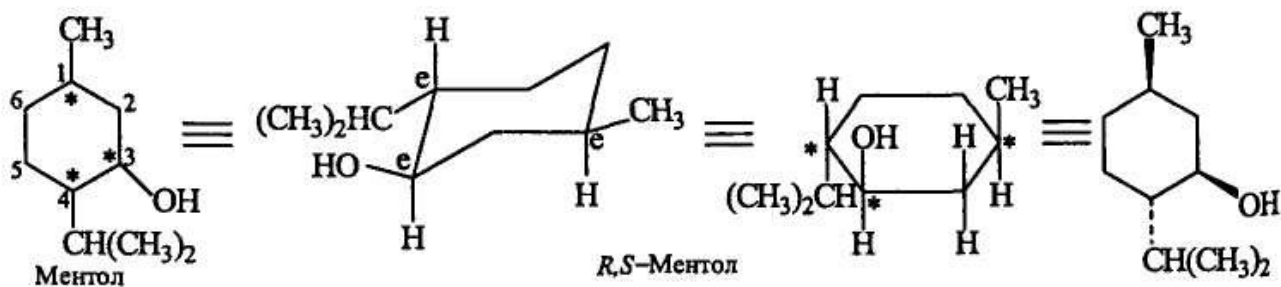
Такий рацемічний лімонен можна синтезувати шляхом дієнового синтезу з ізопрену при нагріванні. При цьому ланки ізопрену конденсуються за типом "голова до хвоста":



При подальшому гідруванні лімонену добувають ментан.

α -Терпінен (4-ізопропіл-1-метил-1,3-циклогексадієн) у суміші з γ -терпіненом (4-ізопропіл-1-метил-1,4-циклогексадієн) містяться в кардамоновій і коріандровій оліях, а сам γ -терпінен у цитриновій запашній олії. Терпінолен (4-ізопропіліден-1-метил-1-циклогексен) виявлений у коріандровій та інших оліях.

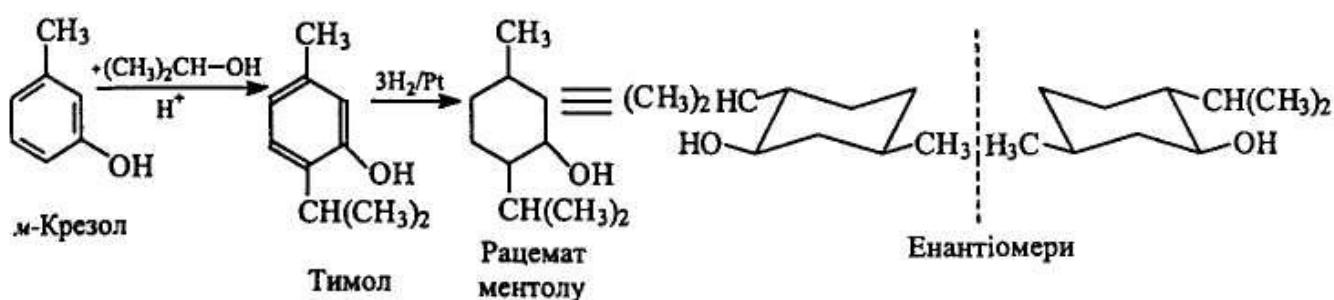
Із терпеноїдів моноциклічних монотерпенів заслуговує на увагу ментол, терпінеоли, ментон, пулегон, група наркотичних речовин канабіноїди тощо:



Ментол (3-гідрокси-4-ізопропіл-1-метилциклогексан) входить до складу олії перцевої м'яти, яка залежно від місця зростання може вміщати його до 80 %. Молекула ментолу містить три хіральні атоми Карбону й утворює вісім енантіомерів у вигляді чотирьох пар рацематів.

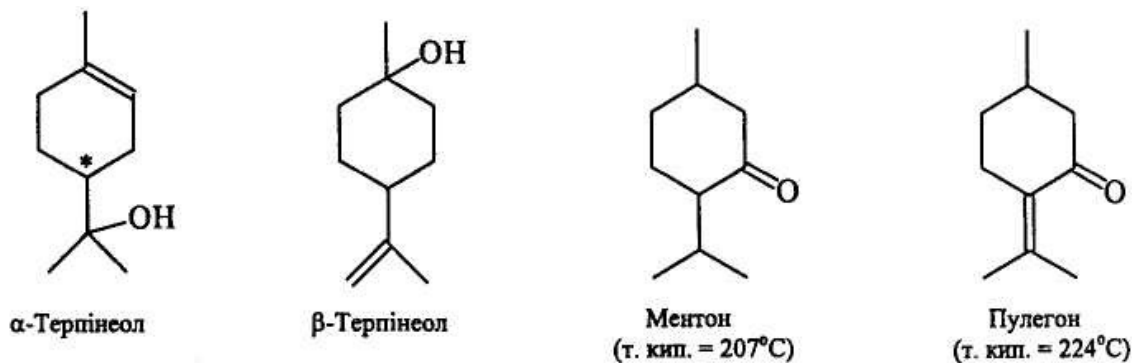
До таких енантіомерів, крім ментолу, належать ізоментол, неоментол і неоізоментол, які відрізняються екваторіальним або аксіальним розташуванням CH_3 - і OH -груп. При цьому ізоментол і неоізоментол в запашних оліях не виявлені. Виділений з олій неоментол, в якому гідроксил займає аксіальне положення, міститься в тих самих оліях, що і ментол, але у меншій кількості.

Отже, найстабільніший з цих енантіомерів той, який містить усі три замісники в екваторіальному положенні. Таким ізомером є природний ментол (в основному лівообертаючий) з т. топ. $42,5^\circ\text{C}$ і значенням $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -49,6^\circ$, у той час як синтетичний ментол завжди утворюється у вигляді рацемату з т. топ. $38,0^\circ\text{C}$. У промислових умовах його отримують шляхом алкілювання *m*-крезолу ізопропіловим спиртом у присутності сульфатної кислоти за реакцією Ш. Фріделя–Дж. Крафтса (1877 р.) з подальшим каталітичним гідруванням одержаного тимолу:



Ментол використовується в медицині як дезінфікуючий, заспокійливий засіб, а також у парфумерній і харчовій галузях промисловості. Так, 30 %-й розчин ментолу в його естері ізовалеріанової кислоти використовується як судинозвужуючий препарат – валідол.

Терпінеоли різної будови входять до складу багатьох запашних олій як у вигляді окремих енантіомерів, так і рацематів:



α -Терпінеол (т. кип. 219°C) у всіх стереоізомерних формах міститься в деяких запашних оліях (кардамонової, кайєпутової), має запах бузку або конвалії, внаслідок чого застосовуються в парфумерії. Крім того (+)- α -терпінеол (т. топ. 40°C) входить до складу скипидару, (-)- α -терпінеол – до складу камфори, а їхній рацемат (т. топ. 35°C) – до геранієвої олії.

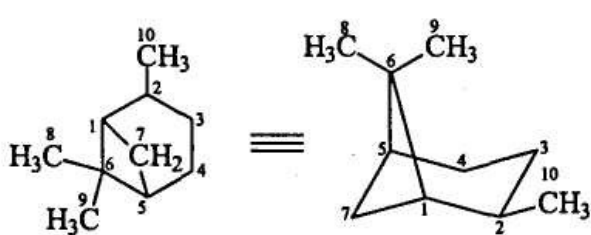
Монотерпеновий кетон – ментон у вигляді (-)-енантіомеру разом з (-)-ментолом і лімоненом міститься у м'ятній олії (до 20%), а пулегон – в олії *Mentha pulegium*.

Канабіноїди становлять основу відомої наркотичної речовини – гашишу, яку добувають із індійської коноплі *Cannabis indica* або дикої коноплі *C. sativa*. У різних країнах гашиш має різні назви (марихуана, анаша, план тощо). При цьому наркотичні речовини утворюють тільки жіночі особини коноплі при їхньому цвітінні. У цей час конопля виділяє липку золотисту смолу приємного запаху, що покриває квіти та розташовані поруч листки. Саме ця смола, що при зберіганні висихає, вважається гашишем. Вона збудливо діє на людину. До складу гашишу входять кілька десятків органічних сполук, мікроелементи, баластові речовини тканин рослини. Наркотична дія гашишу зумовлена наявністю канабіноїдів на зразок канабінолу (1-гідрокси-3-пентил-6,6,9-триметилдобензопірану), тетрагідроканабінолу, канабідіолу, канабіциклолу, канабігеролу, канабіхромену тощо, найважливішими з яких є перші три сполуки:

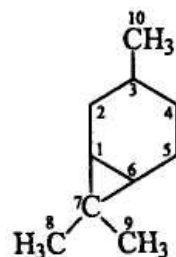


За хімічною будовою канабіноли розглядають як заміщені дипентени (рацемічні лімонени), або як похідні бензопірану. При цьому канабінол приблизно в десять разів активніший, ніж тетрагідроканабінол, а синтетичні структурні аналоги галюциногенної дії позбавлені.

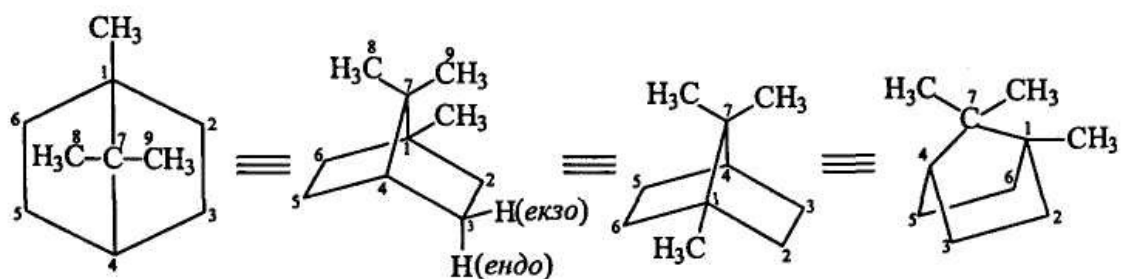
До природних біциклічних монотерпенів належать численні похідні, які поділяють на групи пінану, карану, борнану (камфану), ізоборнану, фенхану, туйяну, з яких найважливішими є перші три:



Пінан, або 2,6,6-триметил-біцикло[3.1.1]гептан

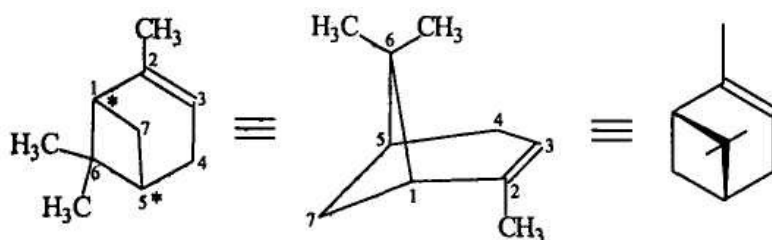


Каран, або 3,7,7-триметил-біцикло[4.1.0]гептан

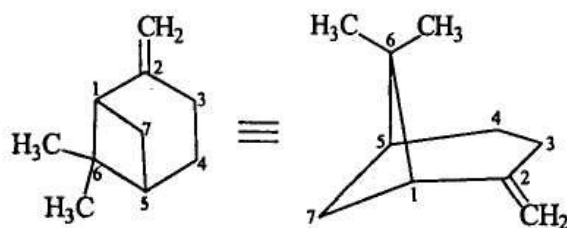


Борнан, або 1,7,7-триметилбіцикло [2.2.1]гептан

Так, основу скипидару (терпентинної олії) становить ненасичений пінан – α -пінен (2,6,6-триметилбіцикло [3.1.1] гептен-2) з т. кип. 156°C (β -пінен, або 2-метилен-6,6-диметилбіцикло [3.1.1] гептан, з т. кип. $163\text{--}164^{\circ}\text{C}$ і $[\alpha]_{\text{D}} = \pm 22^{\circ}$ міститься меншою мірою). Внаслідок двох хіральних центрів C1 і C5 α -пінен існує у різних енантімерних формах ($[\alpha]_{\text{D}} = \pm 51^{\circ}$). Так, $(-)\text{-}\alpha$ -пінен міститься переважно у сосні приморській (*Pinus pinaster*), а $(+)\text{-}\alpha$ -пінен у сосні лісовій (*Pinus sylvestris*). Внаслідок цього склад скипидару істотно залежить від виду дерев і є складовою сумішшю моно- і біциклічних терпенів (карену та камфену), в якій α -пінен становить основну фракцію кількістю до 60 %:



α -Пінен



β -Пінен

Скипидар добувають перегонкою з водяною парою смоли хвойних дерев – живиці, що є продуктом життєдіяльності цих дерев. Інколи живицю називають природною смолою. Свіжа живиця, що з'являється на дереві у місці надрізу, є порівняно в'язкою, майже прозорою рідиною з запахом сосни. За хімічним складом живиця є розчином твердих смоляних кислот у суміші терпенів, тобто рідина живиці – це терпентинна олія, або сирець скипидару, а тверда – смоляні кислоти.

α -Пінен використовують для одержання інших терпенів. При дії хлороводню він утворює борнілхлорид, а в присутності Al_2O_3 ізомеризується до камфену:

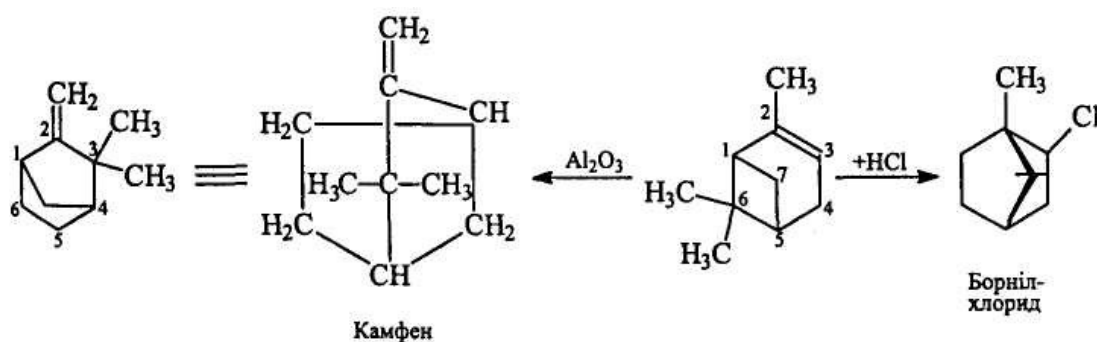
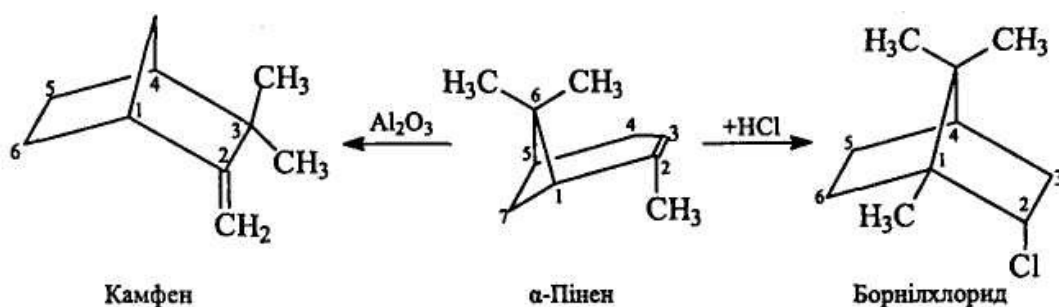


Схема таких реакцій для α -пінену у вигляді конформерних структур виглядає:

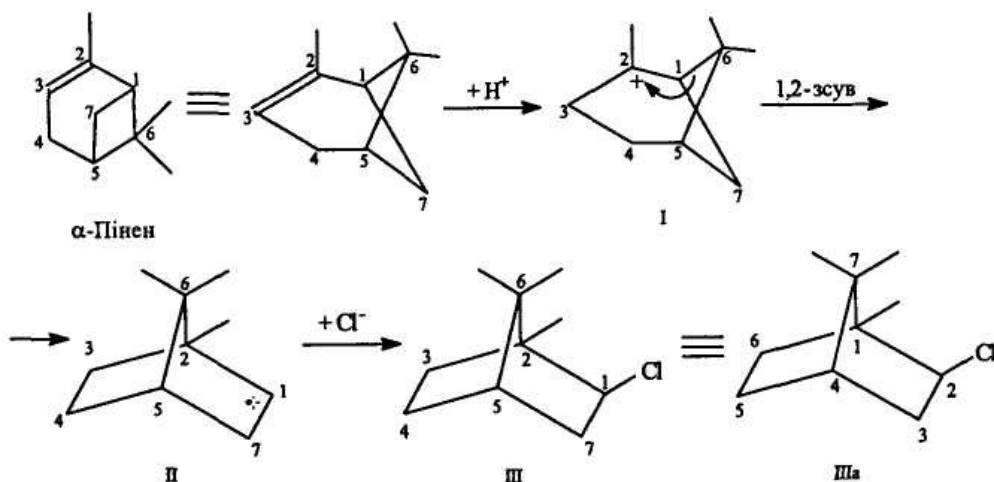


У разі необхідності збільшувати вміст α -пінену в скипидарі можна завдяки β -пінену, здатного до відповідної ізомеризації. Так, при м'якому нагріванні в присутності платини β -пінен майже кількісно перетворюється в α -пінен.

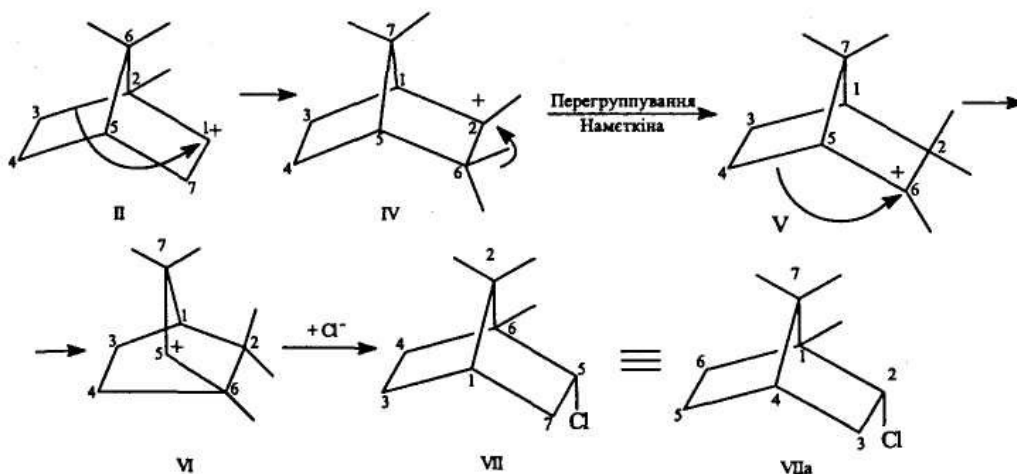
Слід зазначити, що дослідження хімічних властивостей біциклічних монотерпенів значно ускладнює їхня здатність до перегрупувань, так званих камфенових перегрупувань, які бувають I і II роду. Перше з них називається *перегрупуванням В. Вагнера* (1899 р.) – *Х. Мейєрвейна* (1910–1927 рр.), а друге – *перегрупуванням С. Намєткіна* (1924 р.). Ці перетворення належать до секстетних перегрупувань пінаколінового і ретропінаколінового типів. При цьому спостерігається не розщеплення існуючих циклів, а зміна характеру циклізації.

Механізм перегрупування Вагнера-Мейєрвейна полягає у міграції атома Гідрогену або груп алкілу, арилу, ацилу з 1,2-положення (1,2-зсув) до карбокатиону, який виникає в результаті реакції електрофільного приєднання до ненасиченого зв'язку молекули терпену або відщеплення від неї відповідного нуклеофугу при

нуклеофільному заміщенні. Наприклад, при електрофільному приєднанні HCl до подвійного зв'язку α -пінену, перебіг якого відбувається за Марковніковим, спочатку утворюється третинний карбокатион **I**:



В утвореному карбокатионі **I** відбувається 1,2-зміщення електронної густини C1-C6-зв'язку, яка взаємодіє з вільною p -орбіталлю електрофільного центра, з появою карбокатиона **II**. Приєднання нуклеofilу до останнього утворює ізоборнілхлорид (структури **III-IIIa**). У свою чергу карбокатион **II** може аналогічно зміщувати електронну густину C2-C3-зв'язку до електрофільного центра з одержанням ізомерного карбокатиона **IV**:

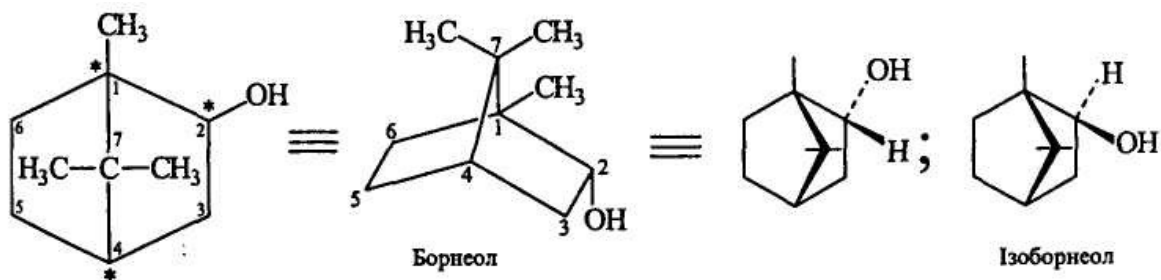


Карбокатион **IV** здатний до камфенового перегрупування II роду (перегрупування Наметкіна) внаслідок 1,2-метидного зміщення CH_3 -групи при C6 з утворенням карбокатиону **V** і при подальшій ізомеризації – карбокатиону **VI** з борнільною структурою. Приєднання аніона хлору на останньому етапі дає борнілхлорид **VII**. Слід зазначити, що нумерація атомів Карбону в інтермедіатах **II**, **IV-VI** і сполуках **III**, **VII** збережена згідно з первісною структурою α -пінену для ілюстрації міграції та перебудування зв'язків. Правильна фіксована нумерація сполук **III** і **VII** наведена структурами **IIIa** і **VIIa**.

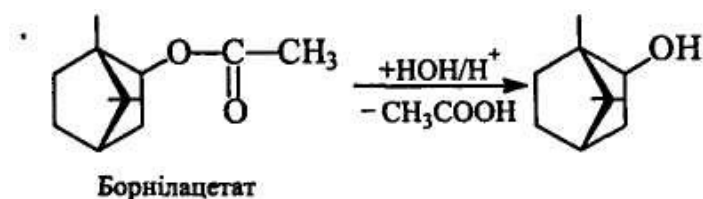
На основі перегрупування Вагнера–Мейєрвейна в промисловості одержують камфору з α -пінену, ізоборнілацетат із камфену та інші.

Із похідних борнану заслуговує на увагу спирт *борнеол* (1,7,7-триметилбіцикло [2.2.1] гептан-2-ол), уперше добутий із запашної камфорної олії борнійського лавру (*Dryobalanops aromatica*), який росте на острові Борнео (звідкіля і його назва). Внаслідок трьох хіральних центрів (C1, C2, C4) борнеол

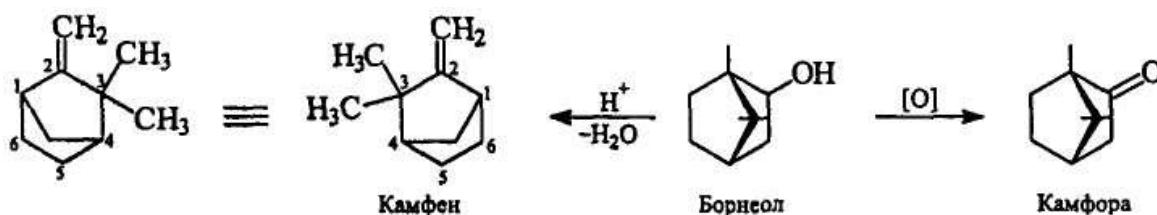
існує у вигляді відповідних енантіомерів (т. кип. 212°C), рацемату, діастереоізомерів – борнеолу й ізоборнеолу. До кладу камфорої олії борнійського лавру входить (+)-ізомер борнеолу:



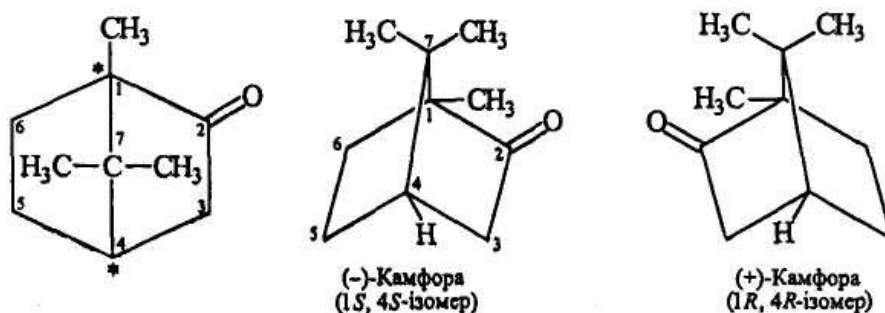
(-)-Борнеол у вигляді естеру оцтової кислоти міститься (до 40 %) у відповідній олії ялиці сибірської (*Abies sibirica*), з якої його добувають шляхом гідролізу:



За хімічними властивостями борнеол типовий спирт і його реакції часто супроводжуються ізомеризацією. Наприклад, при дегідратації він утворює камфен, а у разі окиснення – камфору:



Одна з найважливіших похідних борнану – камфора (безбарвна кристалічна речовина з т. топ. для рацемату 178°C) належить до біциклічного кетону з конформацією ванни:



Камфора має два хіральні атоми вуглецю C1 і C4, але для неї відомі лише два енантіомери замість чотирьох. Це пояснюється тим, що мостик у положенні 7 може утворюватися тільки при *цис*-розташуванні хіральних центрів C1 і C4 (осей C4–H– і H–CH₃-зв'язків щодо C7).

(+)-Камфору (т. топ. 175°C) добувають із запашної олії камфорного лавра *Cinnamotum camphora*, або із запашної олії ялиці сибірської шляхом перегонки з

водяною парою. Менш поширена у природі (–)-камфора (так звана матрикарійська), яка за фізіологічною дією не поступається правообертаючій.

За хімічними властивостями камфора – кетон, здатний до ізомеризації в хімічних реакціях.

Камфора застосовується як пластифікатор для високомолекулярних сполук у виробництві целулоїду, целюлозної кіноплівки. Сьогодні камфора у медицині для збудження серцевої діяльності не застосовується внаслідок її водонерозчинності, що змушувало застосовувати для внутрішніх ін'єкцій відповідні олійні розчини.

У наш час природної камфори не вистачає для зростаючих потреб промисловості. Тому розроблено декілька промислових методів її одержання, один з яких (В. Тищенко і Г. Рудаков) ґрунтується на скипидарній (α -піненовій) сировині:

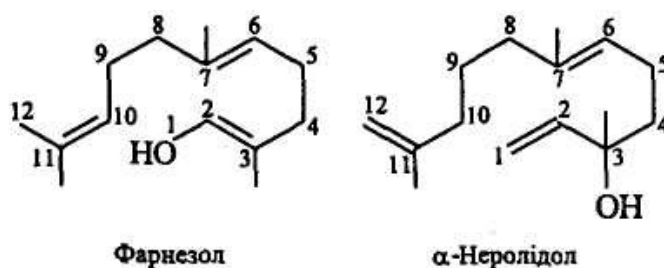


Спочатку α -пінен ізомеризують до камфену в присутності MgSO_4 або Al_2O_3 , потім ацилюють оцтовою кислотою, утворений борнілацетат гідролізують у лужному середовищі до борнеолу. Окисненням останнього отримують камфору. Крім того, її одержують ще безпосередньо з борнеолу його окисненням.

4.1.2. Сесквітерпени

Сесквітерпени (тримери ізопрену) з формулою $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ та їхні кисневмісні похідні являють собою здебільшого запахи олій або бальзамів (смоли) рослинного походження. Вони є найбільшою групою терпенових сполук як за кількістю (понад кількох тисяч), так і за різноманітністю молекулярної структури. Для сесквітерпенів відомо близько двохсот типів структурної будови. До їх основних видів належать ациклічні, моно- і біциклічні сполуки. При цьому ациклічні (аліфатичні) сесквітерпени в структурі своїх молекул мають чотири подвійні зв'язки, моноциклічні – три, біциклічні – два і трициклічні – один.

З ациклічних сесквітерпенів заслуговують на увагу ізомерні спирти фарнезол і неролідол, які є похідними ненасичених сполук підгрупи фарнезану (2,6,10-триметилдодекану):



Фарнезол (3,7,11-триметил-2,6,11-додекатриєн-1-ол) міститься в запашних оліях конвалії та липи, входить до складу вітаміну К₂, є атрактантом для деяких комах. Його структурний ізомер *неролідол* існує в двох формах: α -неролідол (3,7,11-триметил-1,6,11-додекатриєн-3-ол) і β -неролідол (3,7,11-триметил-1,6,10-додекатриєн-3-ол), які входять до складу неролової олії та перуанського бальзаму.

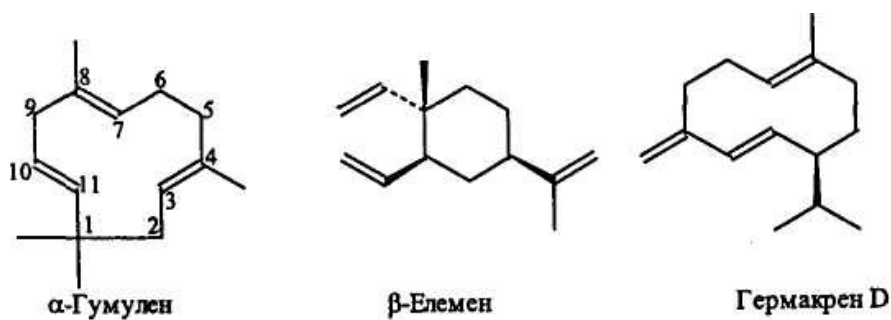
Заслуговує на увагу група сполук, яка належить до ювенільних гормонів, контролюючих розвиток комах в процесі зростання, тобто перешкоджаючих їхньому зростанню з личинок до стадії лялечки:



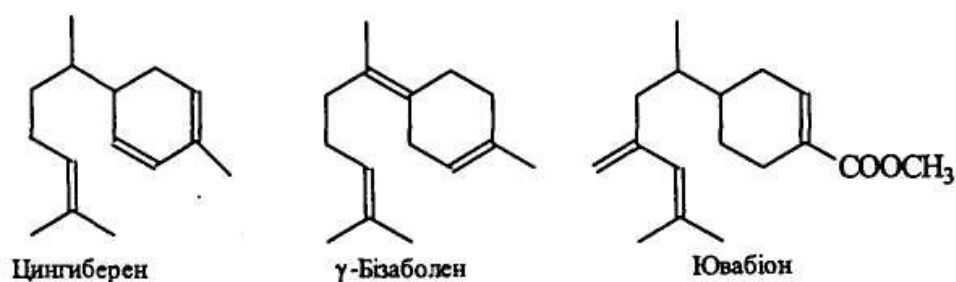
Для ювенільних гормонів алкільними залишками R, R' і R'' є метильна й етильна групи.

За хімічною будовою вони являють собою неспряжені дієни з епоксигрупою на одному кінці молекули й естерною групою на іншому.

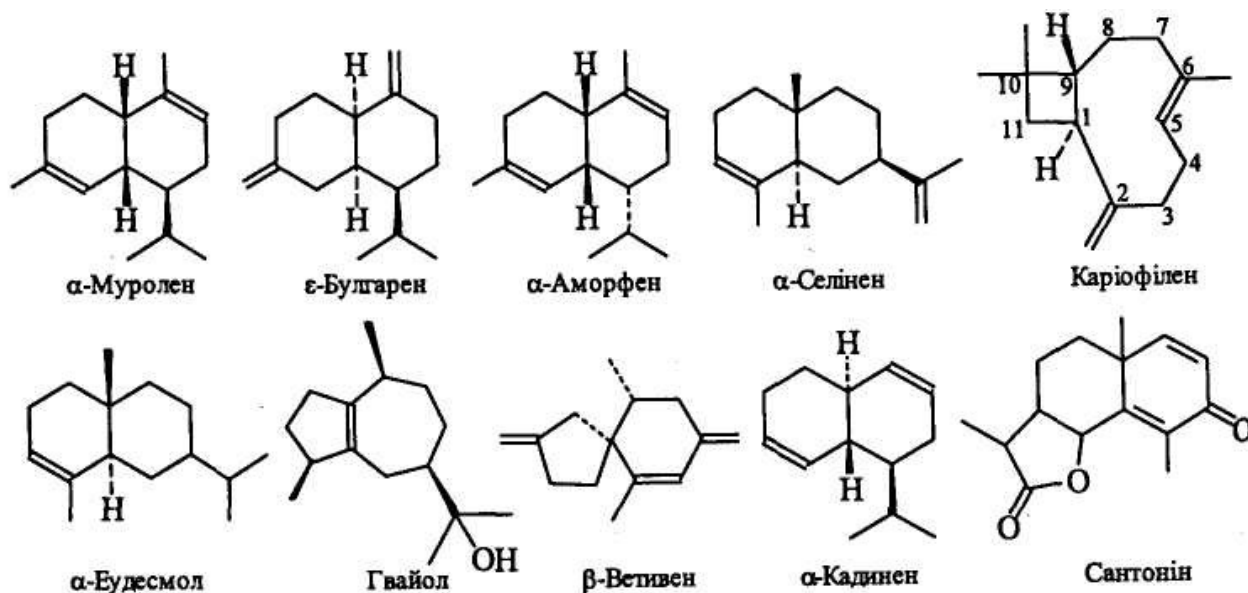
Моноциклічні сесквітерпени поділяють на групи залежно від розміру циклу: групи бізаболану (наприклад γ -бізаболен) та елеману (β -елемен) – сполук із циклогексановим фрагментом, гумулану (α -гумулен) – сполуки з циклодекановим фрагментом і гермакрану (гермакрен D) – із циклоундекановим фрагментом:



Із таких моноциклічних сесквітерпенів добре відомі *цингиберен* з т. кип. 138°C при 17 мм рт. ст. (запашна складова імбирної та інших олій), *бізаболени*, які існують у трьох структурних ізомерних модифікаціях (α -, β - і γ -) і входять як складові бергамотової, цитринової та інших запашних олій, сесквітерпеноїд *ювабїон*, виділений з канадської піхти (*Abies grandis*):



Біциклічні сесквітерпени вважаються найчисленнішою підгрупою терпенів такого виду. До них належать сполуки групи кадіану (наприклад α -кадінен), муролану (α -муролен), болгарану (ϵ -булгарен), аморфану (α -аморфен), селіану (α -селінен), каріофілану (каріофілен), гваяну та каротану (гвайол), ветивану (β -ветивен) тощо:



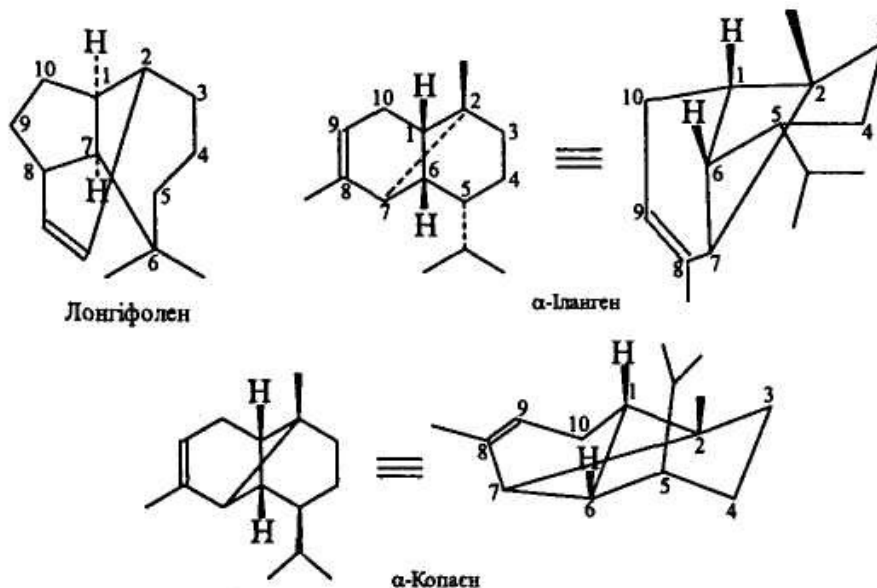
За хімічною будовою кадинени і селінені розглядають як похідні нафталену.

До біциклічних сесквітерпенів належать запашні речовини *кадинени* (α -, β -, γ - та інші), які містяться в скипидарі зі сосни звичайної, кедру сибірського, в оліях *Piper cubeba*, *Oleum cadinum* та інших. Кадинени, подібно до інших сесквітерпенів такого типу, в природних умовах існують у вигляді структурних ізомерів, які відрізняються здебільшого положенням ненасичених зв'язків і метильних груп.

Селінені також існують у різних ізомерних формах у природних запашних речовинах (α -, β -, тощо), їх видобувають з олії насіння селери (*Apium graveolens*). У невеликій кількості селінені виявлені в живиці з ялиці сибірської, скипидарі.

Із поширених у природі кисневмісних похідних біциклічних сесквітерпенів необхідно також відзначити *сантонін* (т. кип. 270°C), який був виділений із листків і насіння *Semen contra*, деяких видів полину (*Artemisia cinae*). Сантонін за своєю структурою є γ -лактоном відповідної сантонінової кислоти. Він має сильну фізіологічну дію і застосовується як антигельмінтний засіб.

Серед трициклічних сесквітерпенів відомі сполуки таких груп, як лонгіфолану (наприклад лонгіфолен), ілангану (α -іланген), копану (α -копаєн) та інших:



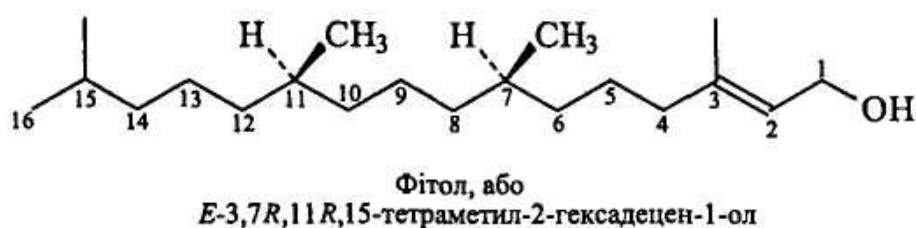
4.1.3. Дитерпени

Дитерпени $C_{20}H_{32}$ є поширеними у природі сполуками. Вони входять до складу смол хвойних рослин і морських організмів. Поділ дитерпенів на певні структурні групи (ациклічні та циклічні) подібний до поділу інших терпенових сполук. Аліциклічні сполуки (фітол і його похідні) є невеликою, але важливою групою. Циклічні дитерпени, у свою чергу, поділяються на моноциклічні – групи цебрану (наприклад, цембрен); біциклічні – на групи лабдану (агатова кислота), дриману; трициклічні – на групи абіетану (абієтинова кислота) і таксану (таксидин) тощо:



Згадані дитерпени виділяють здебільшого з висококиплячих фракцій запашних олій рослинного походження. З дитерпенів у нафті в природних умовах формуються ізопреноїдні вуглеводні. До найвідоміших дитерпенів належать фітол, смоляні кислоти, вітаміни групи А.

Фітол $C_{20}H_{40}$ має вигляд в'язкої олії і входить до складу хлорофілу, вітаміну K_1 ; його похідні у вигляді розгалужених ізопреноїдів містяться в деяких ліпідах:



Вважають, що саме фітол надає хлорофілу аморфний характер воску, а також, що з фітолу та подібних до нього сполук у нафті відбувається утворення ізопреноїдних алканів лінійної та циклічної будови.

До похідних дитерпенів $C_{20}H_{32}$ належать також так звані *смоляні кислоти*, нелеткі речовини живиці хвойних дерев, здебільшого різних видів сосни (*Pinus pinaster*, *Pinus maritima*):

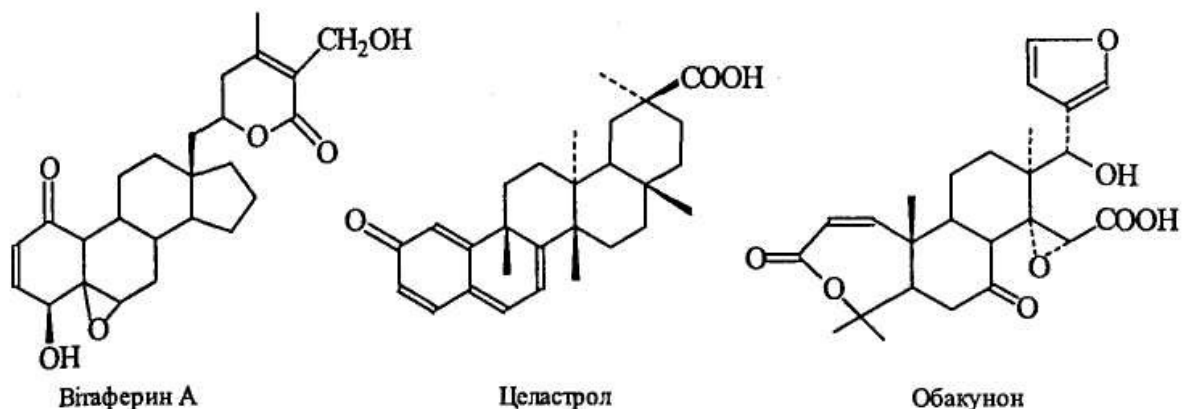


Смоляні кислоти становлять основу технічно важливої речовини каніфолі, яка залишається після відгонки скипидару із смоли хвойних рослин. *Каніфоль* відповідає формулі $C_{19}H_{29}COOH$ і складається на 60-90% з кількох ізомерних кислот, у першу чергу лівопімарової та декетропімарової зі спряженими системами подвійних зв'язків. Природними кислотами при цьому є лівопімарова та її структурний ізомер декетропімарова, в той час як абієтинова утворюється з лівопімарової під дією тепла або при кип'ятінні з оцтовою кислотою.

Каніфоль широко використовується у виробництві мила, смол, пластмас, лаків, клеїв, сикативів, пластифікаторів тощо.

4.1.4. Тритерпени

Тритерпени $C_{30}H_{48}$ містяться у більшості мікроорганізмів, рослин, тварин. Останнім часом вони були знайдені у нафті, деяких геологічних осадових породах (так звані гопаноїди). У рослинному світі тритерпени існують у вільному стані або у вигляді естерів і здебільшого глікозидів групи сапонінів. За джерелом походження тритерпени поділяють на рослинні, тваринні, стероїди і гопаноїди. Серед найпоширеніших рослинних терпенів цієї групи виділяють кілька груп, які мають типову структуру: вітастероїди, хінонметидні, цитроноїди (лимоноїди):

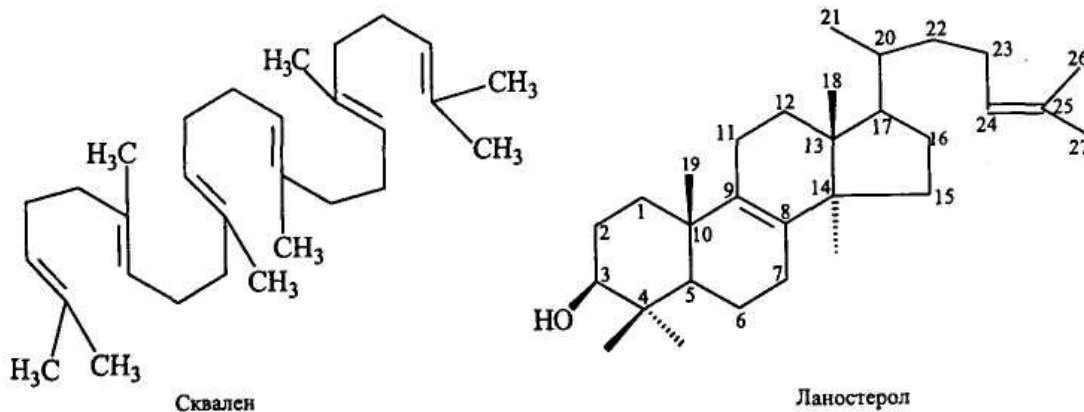


Наприклад, такий вітастероїд як *вітаферин А*, виділений із рослини *Withania somnifera*, проявляє антибактеріальну властивість. Тритерпен хінонметидної будови *целастрол*, виявлений у *Celastrus paniculatus*, має інсектицидні властивості. Цитроноїдний *обакунон* міститься у шкірці цитрусових (*Citrus unshiu*) і також проявляє відповідну біологічну активність.

Вважають, що різноманітна біологічна активність наведених тритерпенів пов'язана з наявністю у структурі їхніх молекул різних функціональних груп електрофільної природи (карбоксильних, гідроксильних, епоксидних, ненасичених лактонних та алільних фрагментів, спряжених систем зв'язків з оксогрупою тощо). В умовах *in vivo* вони здатні взаємодіяти з відповідними нуклеофільними групами (амінними, сульфгідрильними, сульфідними тощо), які містяться здебільшого у фрагментах білків, ДНК, РНК, що і викликає зміну біологічної активності відповідних об'єктів.

Із виявлених тритерпенів у тваринних організмах найпоширенішими є сквален і ланостерол (ланостерин).

Сквален $C_{30}H_{50}$ (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаєн) є ациклічним тритерпеном, побудованим з шести ланок ізопрену. При цьому природний сквален має всі подвійні зв'язки *транс*-конфігурації. Молекулу сквалену можна розглядати як дві половинки, в кожній з яких ланки ізопрену сполучені за ізопреновим правилом у спосіб “голова до хвоста”, але між собою ці половинки з'єднані “хвіст до хвоста”:



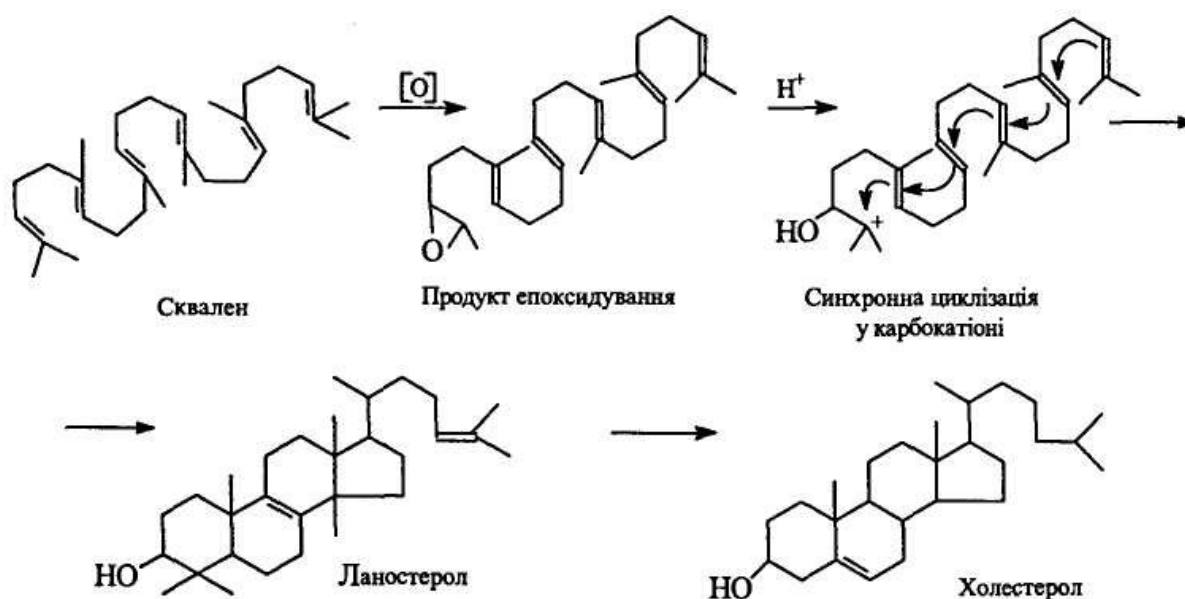
Сквален є в'язкою рідиною з т. кип. 254°C при 5 мм рт. ст. При біосинтезі він виконує функцію попередників значної кількості тритерпеноїдів, у тому числі стероїдів на зразок холестеролу (холестерину). Сквален міститься у кількостях до 40 % у риб'ячому жирі, жирі печінки акули, виявлений у насінні злаків; маслиновій, лляній і бавовняній оліях тощо. Назва сквалену походить від лат. *squalus* – акула. Сквален *in vivo* утворюється з мевалонової кислоти, яка послідовно трансформується до фарнезилпірофосфату. Останній під дією ензимів трансформується до сквалену. Перебіг цього процесу розглянуто далі у п. 3.1.6.

Сквален виділяють із неомилуваної фракції жирів в ацетоні або діетиловому етері дією хлоридної кислоти при охолодженні до -5°C . При каталітичному

гідруванні сквалену утворюється його насичений аналог – сквалан, який застосовується як компонент деяких фармацевтичних і косметичних препаратів, мастило тощо.

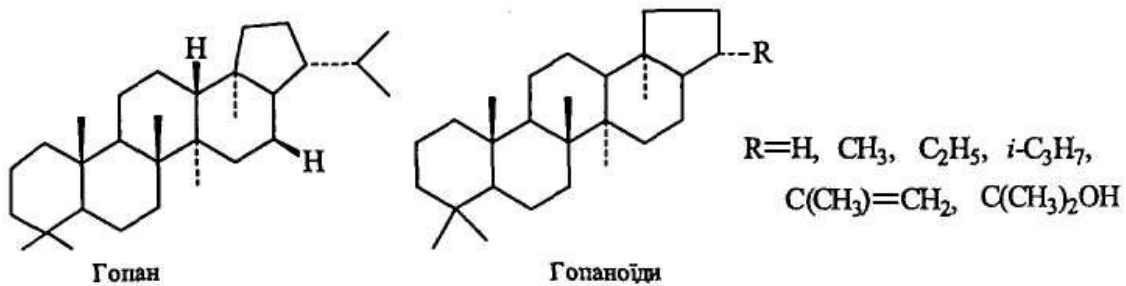
Ланостерол (ланостерин) $C_{30}H_{45}O$ є похідною циклопентанопергідрофенантрону (стерану). Разом із холестеролом він входить до складу ланоліну або шерстяного воску овець, багатьох рослин, грибів. Ланостерол має т. топ. $139^{\circ}C$ і значення $[\alpha]_D = +60^{\circ}$.

Важливою є здатність сквалену до перетворення *in vivo* в холестерол через стадію утворення ланостеролу. Така біотрансформація ґрунтується на послідовних реакціях епоксидування крайнього подвійного зв'язку, розщеплення продукту епоксидування при кислотному каталізі, електрофільного приєднання карбокатионного центру до подвійних зв'язків унаслідок синхронної багатоцентрової циклізації та подальших молекулярних перегрупувань (гідридних і метильних зміщень) під дією відповідних ензимів. Дослідження цих механізмів за допомогою мічених атомів дейтерію або ^{14}C підтвердило думку Р. Робінсона (1934 р.) про сквален як біосинтетичний попередник холестеролу:



Отже, реакції, що відбуваються у наведеній схемі перетворення сквалену до холестеролу, характеризуються високим ступенем стереоспецифічності, швидкостями та мінімальною енергією активації, що завжди притаманно для процесів біосинтезу.

Окрему групу пентациклічних тритерпенів складають *гопаноїди* ($C_{30}-C_{35}$), які присутні в нафті та, головним чином, в органічних осадових породах, у так званих підземних і морських відкладеннях. Це якоюсь мірою підтверджує органічну (бактеріальну) природу походження нафти та інших органічних сполук. Гопаноїди для деяких бактерій входять до складу ліпідів їхніх мембран. За хімічною будовою гопаноїди є похідними гопану, відомі численні (до 200) тільки їх структурні типи, що свідчить про значне поширення цих сполук у природі:



4.1.5. Тетратерпени

До тетратерпенів (каротиноїдів) відносять каротини, їхні кисневмісні похідні – ксантофіли і лікопіни. Здебільшого це пігменти рослин і тварин. Сьогодні таких сполук відомо понад трьохсот і вони відіграють важливу біологічну роль.

Каротини – це рослинні пігменти (від лат. *pigmentum* – фарба) переважно жовто-червоного кольору, які надають рослинам певне забарвлення. Свою назву вони отримали від назви жовтого пігменту моркви каротину (від лат. *Daucus carota* – морква). За структурою каротини являють собою полієновий ланцюг, сполучений із одним або двома циклогексеновими циклами. Для полієнового ланцюга характерна система спряжених зв'язків із *транс*-конфігурацією.

Відомі α -, β - і γ -каротини, які найчастіше містяться у природних джерелах у вигляді сумішей з перевагою β -ізомеру:

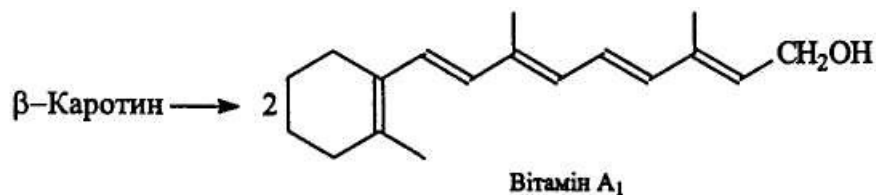


Для каротинів застосовується специфічне локальне позначення, тобто нумерації підлягає половина молекули, починаючи з гексенільного циклу. Друга половина позначається з іншого боку молекули індексом “штрих”. Це пов'язано із тим, що кожна половинка каротинів побудована у спосіб “голова до хвоста”, але між собою сполучені у спосіб “хвіст до хвоста”, подібно до інших природних тритерпенів сквалену, стероїдів тощо.

Каротини містяться в моркві, багатьох плодах, молоці, вершковому маслі, листі рослин тощо.

Так, поява жовто-червоного забарвлення на листі дерев восени пояснюють утворенням каротинів, що звільнилися внаслідок деструкції молекул хлорофілу. Це підтверджує думку про участь каротинів у процесі фотосинтезу.

Усі каротини та деякі ксантофіли на зразок криптоксантину є попередниками вітамінів групи А, або провітамінами, оскільки *in vivo* під дією ензимів вони розщеплюються за зв'язком С15–С15' з утворенням вітаміну А, (ретинолу). При цьому з однієї молекули β-каротину утворюються дві молекули вітаміну А₁, а з α- і γ-ізомерів лише одна молекула:



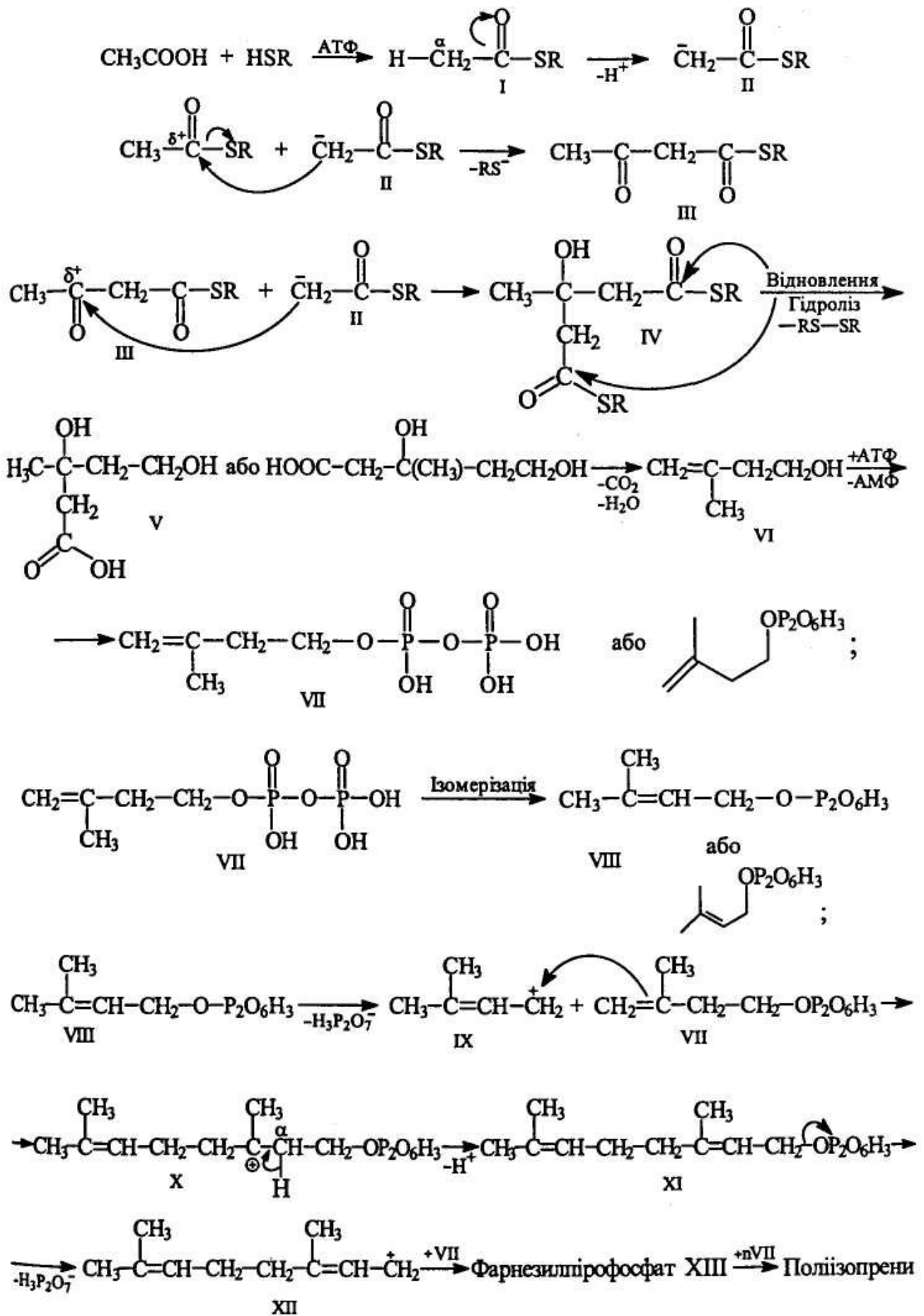
Живий організм не здатний синтезувати каротини, що необхідні для синтезу вітаміну А та інших сполук, тому каротини повинні надходити до організму разом з їжею.

До інших груп тетратерпенів належать ксантофіли (кисневмісні похідні каротинів на зразок спиртів, епоксипохідних, альдегідів, кетонів) та лікопіни, які мають подібну полієнову будову і які надзвичайно поширені у рослинному світі. Про ці сполуки детальніше розглядаються при вивченні природних барвників.

4.1.6. Політерпени

До політерпенів (терпеноїдів) належать такі відомі високомолекулярні сполуки, як *натуральний каучук* і *гутаперча*. Вони містяться у вигляді колоїдної дисперсії на зразок латексу в багатьох рослинах-каучукосях, головним чином тропічних, таких як *Hevea brasiliensis*, родини кульбаби *Taraxacum kok-saghiz*, родини складноцвітих *Composeae*, родини *Moraceae*, *Parthenium argentatum* тощо (натуральний каучук) і меншою мірою *Palaquium gutta* (гутаперча). Ці політерпени відрізняються між собою просторовою конфігурацією. Натуральний каучук являє собою *цис*-1,4-поліізопрен, а його геометричний ізомер гутаперча – *транс*-1,4-поліізопрен.

Зважаючи на широке технічне використання натурального каучуку, проведені численні дослідження механізму синтезу політерпенів *in vivo*. З'ясовано, що біосинтез політерпенів складається з декількох однотипних етапів: 1) утворення з оцтової кислоти ізопентенілпірофосфату через стадію мевалонату, 2) олігомеризація або полімеризація для каучуків ізопентенілпірофосфату до гераніл-, фарнезил- або інших поліпренілпірофосфатів, 3) циклізація для стероїдів і частини терпеноїдів. Крім того, другий і третій етапи часто супроводжуються також реакціями гідроксилювання, перегрупуваннями тощо. Вважають (К. Блох, Ф. Лінен, 1958 р.), що біосинтез *транс*-1,4-поліізопрену відбувається з оцтової кислоти під дією відповідних ензимів і АТФ (аденозинотрифосфату) у дещо спрощеному варіанті, так:

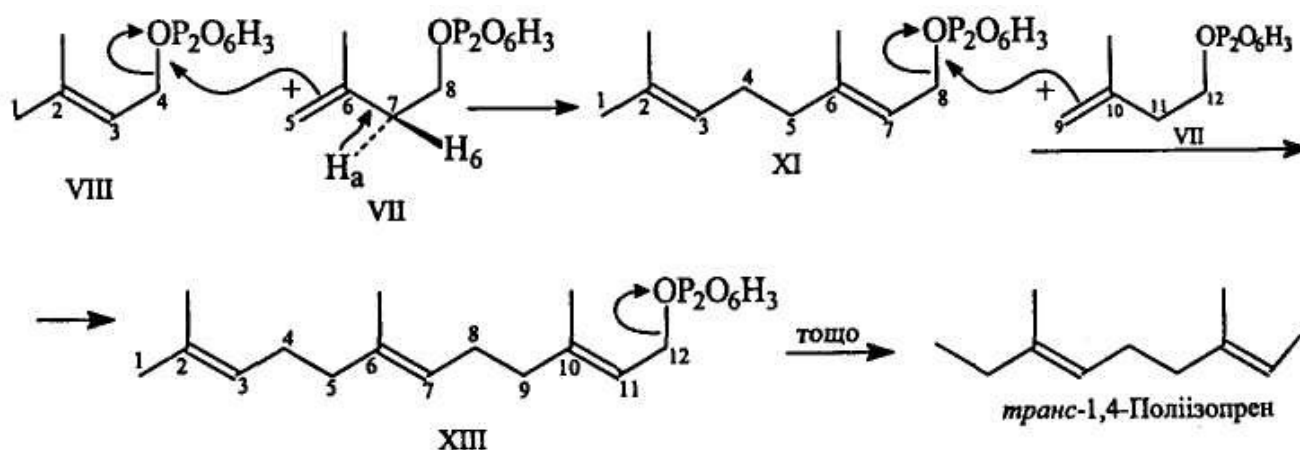


Так, при взаємодії коензиму А (ацилтрансферази RSH) з оцтовою кислотою в присутності АТФ остання перетворюється в ацетилюючий коензим А I. Під впливом електроноакцепторної карбонільної групи в умовах реакції з I відщеплюється протон з α -положення до C=O-групи і утворюється карбаніон II. Цей нуклеофіл атакує іншу молекулу ацетилюючого коензиму I із одержанням ацетоцтового коензиму III за реакцією естерової конденсації. Останній, будучи атакованим ще одним карбаніоном II, перетворюється у відповідний тример вихідної оцтової кислоти IV. Після відновлення однієї тіоестерної групи та гідролізу іншої під дією специфічних ензимів сполука IV дає мевалонову кислоту V. Вважають, що мевалонова кислота виконує функції універсального попередника багатьох природних терпеноїдів у реакціях біосинтезу. При послідовних декарбоксилюванні і дегідратації цієї кислоти утворюється ізопентеніловий спирт VI, який в присутності АТФ перетворюється в ізопентенілпірофосфат VII – основу ізопренової ланки в реакціях біосинтезу.

Надалі відбувається ензиматично контрольована (під дією ізомерази) ізомеризація алкенового пірофосфату VII в енергетично вигідніший диметилалілпірофосфат VIII.

Утворений диметилалілпірофосфат VIII вважається „ініціатором” полімеризації ланок ізопрену (у вигляді ізопентенілпірофосфату VII) під дією ензимів синтетази та іонів Mg^{2+} . При цьому з VIII спочатку утворюється аніон IX, який взаємодіє з молекулою VII. Одержаний карбокатион X послідовно відщеплює протон із α -положення з утворенням геранілпірофосфату XI та залишку пірофосфатної кислоти, що дає відповідний алільний карбокатион XII. У результаті подальших аналогічних приєднань відповідних карбокатионів до ланок ізопентенілпірофосфату VII відбувається нарощування ланцюга до фарнезилпірофосфату XIII, сквалену та інших політерпенів.

Загалом, формування поліізопренового ланцюга без стадії відщеплення і приєднання пірофосфатних аніонів може бути відтворено такою схемою:



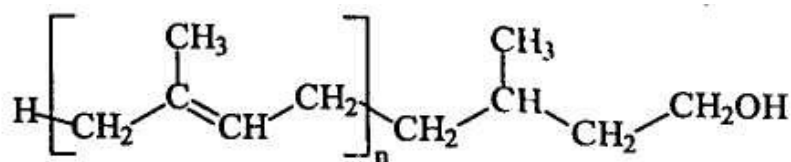
Процес полімеризації відбувається доти, поки не утвориться ланцюг приблизно зі ста ланок ізопрену.

Отже, на прикладі процесу біосинтезу поліізопрену можна прослідкувати шляхи утворення з відповідного поліпренілпірофосфату: монотерпенів з XI, сесквітерпенів і тритерпенів з XIII, ди- та тетратерпенів з аналогічного дитерпенілпірофосфату тощо.

Аналогічно відбувається біосинтез *цис*-1,4-поліізопрену. Вважають, що формування стереорегулярної *цис*-будови при цьому відбувається внаслідок

стереоспецифічного відщеплення атома Н₆ в ізопентенілпірофосфаті VII в умовах ензиматичного контролю. Кількість ланок ізопрену в натуральному каучуці більша і сягає від 500 до 4 000. Дослідження механізму біосинтезу політерпенів підтвердили ізопренове правило Ружички.

Крім того, до політерпенів відносять *поліпреноли*, які являють собою *транс*-1,4-поліізопрен із однією або кількома ланками насиченого фрагмента ізопрену з кінцевою гідроксильною групою. До таких поліпренолів належать, наприклад, доліхоли:



Доліхоли

Доліхоли містяться у хребетних тваринах, дріжджах тощо. При цьому кількість ізопренових ланок у перших становить 18-20, а у дріжджів – 15-16.

Загалом поліпреноли відіграють важливу роль у процесі транспортування вуглеводів крізь клітинні мембрани, є активними компонентами формування цих мембран.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна література

1. Ковальов В. М., Павлій О. І., Ісакова Т. І. Фармакогнозія з основами біохімії рослин. Х.: Вид-во НФаУ, МТК-книга, 2004. 704 с.
2. Кучеренко М. Є. Сучасні методи біохімічних досліджень [Учбовий посібник]. К.: Фітосоціоцентр, 2001. 424 с.
3. Ластухін Ю. О. Хімія природних органічних сполук. Львів: НУ «Львівська політехніка» (ІВЦ «Інтелект+» ІПДО), «Інтелект-Захід», 2005. 864 с.
4. Губський Ю. І. Біологічна хімія. К.; Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. 508 с.
5. Остапченко Л. І., Скопенко О. В. Біохімія в схемах і таблицях. К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2004. 128 с.

Допоміжна література

1. Полюдек-Фабіни Р., Бейрих Т. Органический анализ: Руководство по анализу органических соединений, в том числе лекарственных веществ. Пер. с нем. А. Б. Томчина. Л.: Химия, 1981. 622 с.
2. Хімія природних сполук. Конспект лекцій: вибрані теми / *Укладач:* Е. М. Кадикало. Луцьк: П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2021. 152 с.

Навчально-методичне видання

Кадикало Елла Максимівна

ХІМІЯ ЛІПІДІВ
КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
ВИБРАНІ ТЕМИ

Друкується в авторській редакції

Підписано до друку 17. 01. 2023. Формат 60×84 ¹/₁₆
Ум. друк. арк. 5.06. Зам. № 29. Тираж 50
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний
Друк П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ
43025, м. Луцьк, вул. Степана Бандери, 20
Свідоцтво гол. упр. внутр. політики
та зв’язків з громад. Волиноблдержадміністрації
ВЛн № 49 від 17.10.2011 р.