

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Н. И. ДРОЗДОВА

**СТАТИЧЕСКАЯ БИОХИМИЯ:
УГЛЕВОДЫ, ЛИПИДЫ**

Практическое пособие

для студентов специальности
1-31 01 01 - 02 «Биология
(научно-педагогическая деятельность)»

Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2019

УДК 577.11(076)
ББК 28.072я73
Д754

Рецензенты:

кандидат биологических наук Н. И. Тимохина,
кандидат химических наук Е. В. Воробьева

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Дроздова, Н. И.

Д754 Статическая биохимия: углеводы, липиды : практическое
пособие / Н. И. Дроздова ; Гомельский гос. ун-т им.
Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2019. – 47 с.
ISBN 978-985-577-489-2

Целью практического пособия является оказание методической помо-
щи студентам в изучении тем «Углеводы», «Липиды» дисциплины «Биохи-
мия». Каждое занятие включает краткое теоретическое введение, вопросы и
упражнения для самоконтроля, тестовые задания, указания к выполнению ла-
бораторных работ.

Адресовано студентам специальности 1-31 01 01-02 «Биология (науч-
но-педагогическая деятельность)». Может быть использовано учащимися
профильных химико-биологических классов при углубленном изучении хи-
мии и биологии.

УДК 577.11(076)
ББК 28.072я73

ISBN 978-985-577-489-2

© Дроздова Н. И., 2019
© Учреждение образования «Гомельский
государственный университет
имени Франциска Скорины», 2019

Оглавление

Предисловие.....	4
Занятие 1. Углеводы.....	5
Занятие 2. Липиды.....	28
Литература.....	47

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

Предисловие

Биохимия является одной из важнейших фундаментальных дисциплин в системе биологического образования. Современная биохимия тесно связана с физиологией, генетикой, микробиологией, другими биологическими дисциплинами и является методологической основой для изучения на молекулярном уровне физиологических процессов. Изучение дисциплины позволит расширить научный кругозор студентов-биологов, будет способствовать их развитию как самостоятельных специалистов и поможет получить знания, необходимые для проведения исследований на современном научном уровне.

Основная цель дисциплины – сформировать у студентов целостную систему знаний о химическом составе живых организмов, физико-химических и биологических свойствах природных соединений, основных путях обмена веществ, механизмах регуляции и взаимосвязи метаболических процессов.

Основными задачами при изучении дисциплины являются:

- в новейших достижений в области биохимии и перспектив их использования в различных областях народного хозяйства, медицины, фармации;
- выработка умения использовать знания биохимии для объяснения важнейших физиологических процессов, происходящих в органах и тканях человека, животных, растений;
- выработка использования навыков биохимических методов исследований в экспериментальной биологии;
- овладение методами количественного и качественного анализа основных классов природных соединений.

В настоящее практическое пособие включен материал, позволяющий изучить физико-химические свойства, строение и биологическую роль активности таких классов природных соединений, как аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты.

Изложение материала в пособии включает основные теоретические представления по теме, примеры выполнения упражнений, вопросы для контроля усвоения темы, подробные инструкции по выполнению лабораторного практикума, что необходимо для успешного овладения студентами данной дисциплины.

Издание предназначено для проведения лабораторных занятий по дисциплине «Биохимия» для студентов специальности 1- 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)».

Занятие 1

Углеводы

Цель занятия: изучить классификацию, изомерию, физико-химические свойства и биологическую роль углеводов.

Основные понятия по теме

- 1.1. Классификация углеводов.
- 1.2. Изомерия моносахаридов.
- 1.3. Химические свойства моносахаридов.
- 1.4. Классификация и биологическая роль полисахаридов.
- 1.5. Запасные полисахариды.
- 1.6. Структурные полисахариды.
- 1.7. Гетерогликаны.

1.1. Классификация углеводов

Углеводы – это природные соединения, имеющие в подавляющем большинстве состав $C_n(H_2O)_m$. Их подразделяют на низкомолекулярные углеводы и продукты их поликонденсации.

Моносахариды – мономеры, из остатков которых состоят углеводы более сложного строения.

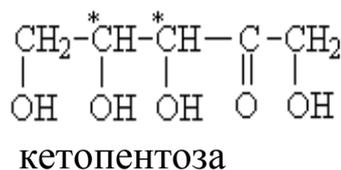
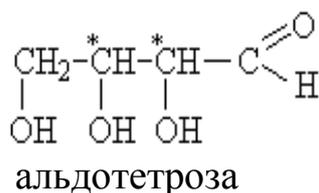
Олигосахариды – олигомеры, содержащие от 2 до 10 моносахаридных остатков.

Полисахариды – полимеры, включающие до нескольких тысяч моносахаридных звеньев.

Моносахариды – это полигидроксикарбонильные соединения, в которых каждый атом углерода (кроме карбонильного) связан с ОН-группой. Общая формула моносахаридов – $C_n(H_2O)_n$, где $n = 3 - 9$.

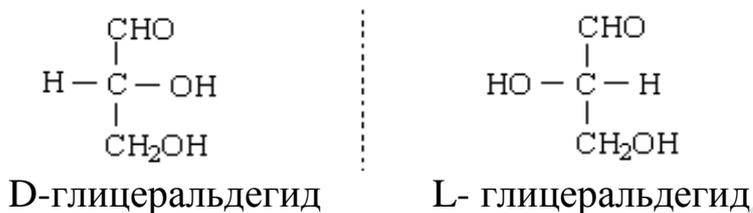
По химическому строению различают: *альдозы* – моносахариды, содержащие альдегидную группу и *кетозы* – моносахариды, содержащие кетонную группу.

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на *триозы*, *тетрозы*, *пентозы*, *гексозы* и т. д. Например:

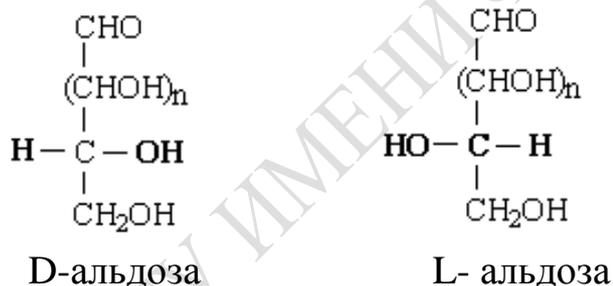


1.2. Изомерия моносахаридов

Все моносахариды (кроме дигидроксиацетона) содержат хиральные атомы углерода и имеют стереоизомеры. Простейшая альдоза, *глицериновый альдегид*, содержит один хиральный атом С и существует в виде двух оптических изомеров – D и L:



В зависимости от конфигурации наиболее удаленного от карбонильной группы хирального атома углерода все моносахариды делят на D- и L-моносахариды:

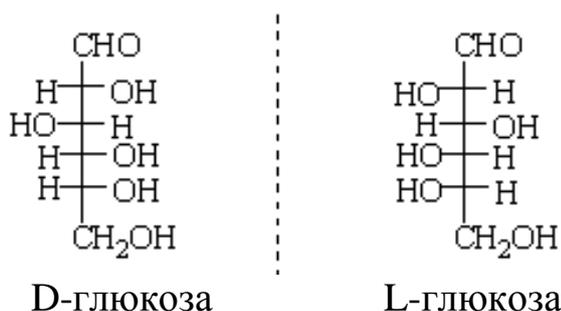


Большинство природных моносахаридов принадлежит к D-ряду. Родоначальником ряда D-альдоз является D-глицериновый альдегид (рисунок 1.1.).

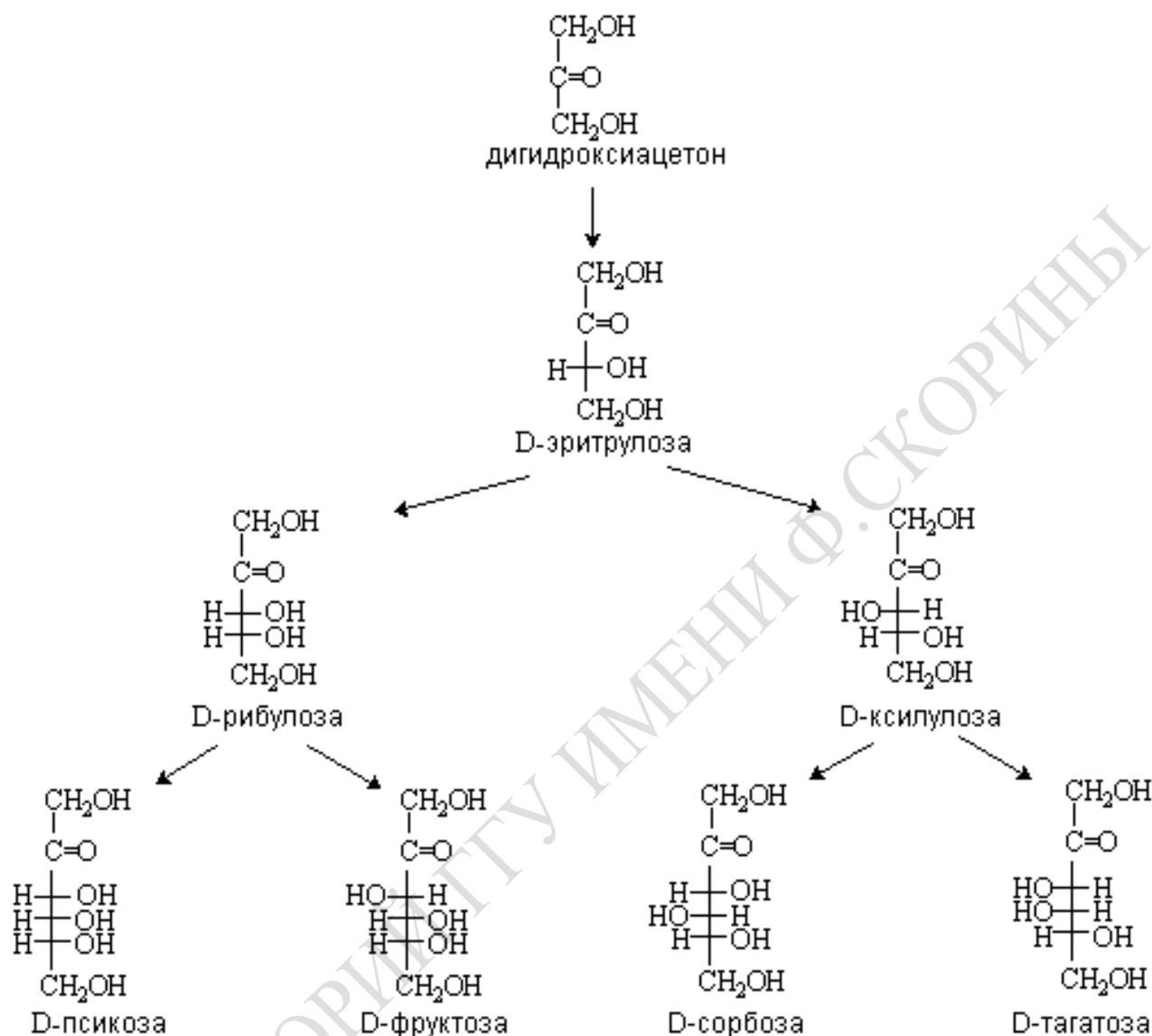
Между собой D-альдозы с одинаковым числом атомов являются **диастереомерами**.

Эпимеры – это диастереомеры, которые отличаются по конфигурации только одного хирального центра. Например, D-рибоза и D-арабиноза являются эпимерами по C-2.

Каждая из D-альдоз имеет **энантиомер**, относящийся к L-ряду.



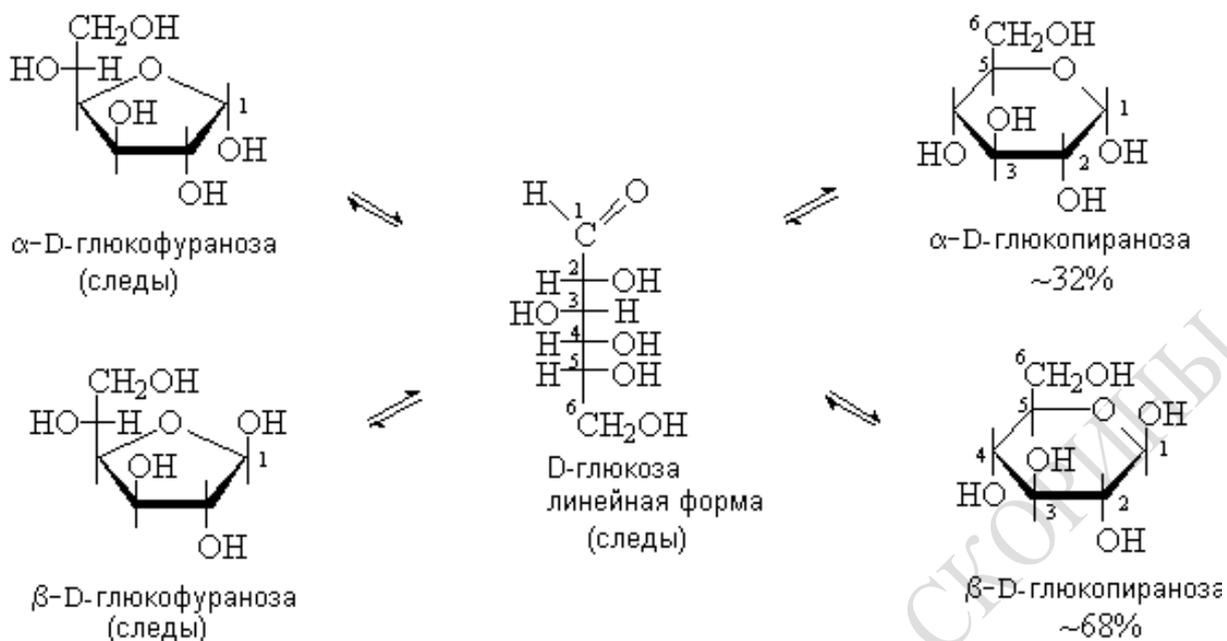
Родоначальником ряда D-кетоз является дигидроксиацетон.



Названия кетоз образуются из названий соответствующих альдоз с добавлением суффикса «ул». Для некоторых кетоз утвердились тривиальные названия, например, фруктоза. Дигидроксиацетон не содержит хирального атома С и не имеет стереоизомеров. Остальные кетозы являются хиральными соединениями.

Аномеры – это эпимеры, которые различаются по конфигурации аномерного атома углерода.

В кристаллическом состоянии моносахариды находятся в одной из циклических форм. При растворении образуется равновесная смесь линейной и циклических форм. Циклические, особенно пиранозные формы, энергетически более выгодны для большинства моносахаридов. Например, в растворе D-глюкозы преобладает β-D-глюкопираноза:

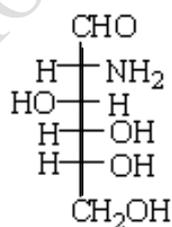


Существование равновесия между линейной и циклическими формами моносахаридов получило название **цикло-оксоатаутомерии**.

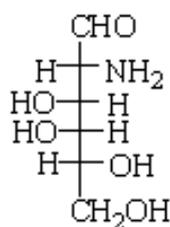
Растворение кристаллического моносахарида заканчивается установлением таутомерного равновесия. Каждая таутомерная форма оптически активна и имеет свою величину удельного вращения. Явление изменения удельного вращения свежеприготовленного раствора моносахарида называют **мутаротацией**.

1.3. Химические свойства моносахаридов

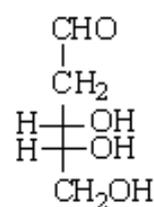
В природе широко распространены гексозы (D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, D-фруктоза) и пентозы (D-рибоза, D-ксилоза, D-арабиноза), встречаются производные, содержащие аминогруппу (*аминосахара*), карбоксильную группу (*сиаловые кислоты, аскорбиновая кислота*), а также атом Н вместо одной или нескольких групп ОН (*дезоксисахара*).



D-глюкозамин



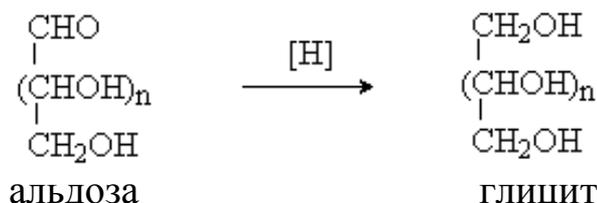
D-галактозамин



2-дезоксид-D-рибоза

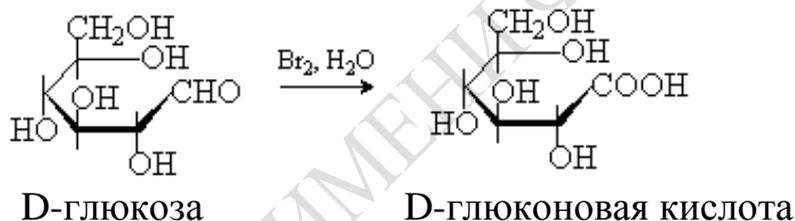
Химические свойства моносахаридов определяются наличием карбонильной группы (в ациклической форме), полуацетального гидроксила (в циклических формах) и спиртовых ОН-групп.

При восстановлении карбонильной группы альдоз образуются многоатомные спирты – глициты.

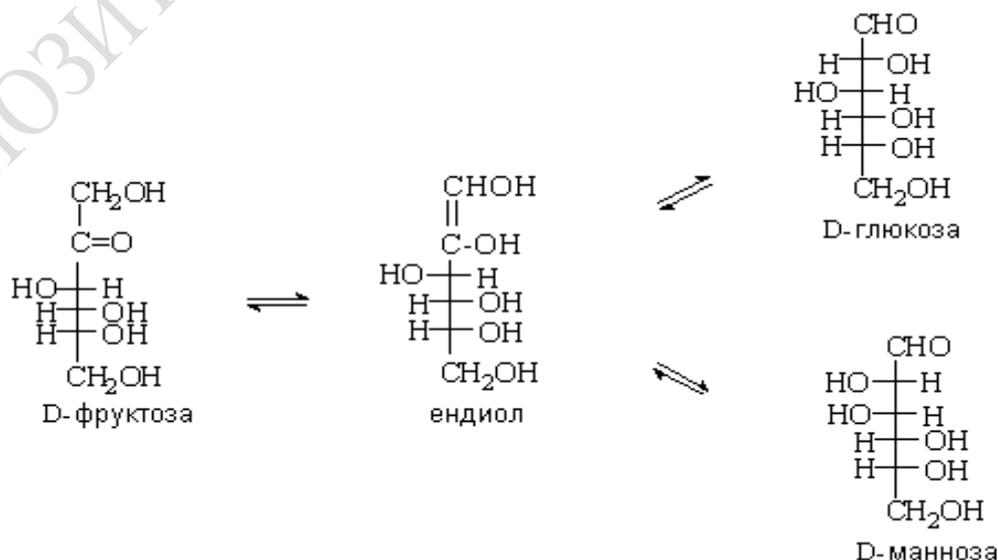


Таким способом получают заменители сахара сорбит (D-глюцит) и ксилит.

Вследствие полифункциональности альдозы окисляются по-разному при действии различных окислителей: может быть окислена карбонильная группа, оба конца углеродной цепи или расщеплена связь С-С. При мягком окислении альдоз, например, под действием бромной воды, окисляется только карбонильная группа и образуются гликоновые кислоты.

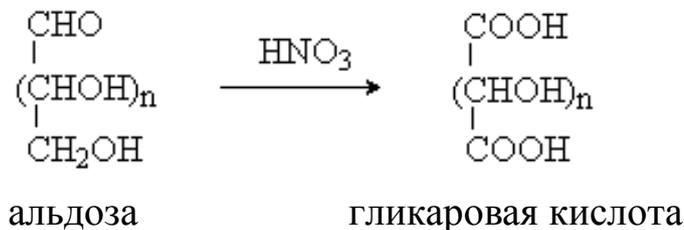


Кетозы в этих условиях не окисляются. Альдозы восстанавливают в щелочной среде катионы металлов Ag^+ ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ – реактив Толенса) и Cu^{2+} (комплекс Cu^{2+} с тартрат-ионом – реактив Фелинга). Сахара, способные восстанавливать реактивы Толенса и Фелинга, называют **восстанавливающими**. Кетозы проявляют восстанавливающие свойства за счет изомеризации в щелочной среде в альдозы, которые и взаимодействуют далее с окислителем – процесс енолизации.



Взаимопревращения в щелочном растворе между альдозами, эпимерами по С-2, называют *эпимеризацией*.

При действии разбавленной азотной кислоты окисляется оба конца углеродного скелета альдоз и образуются *альдаровые кислоты*.



В природе широко распространены *альдурановые кислоты*, которые входят в состав полисахаридов (пектиновые вещества, гепарин).

Важная биологическая роль D-глюкуроновой кислоты состоит в том, что многие токсичные вещества выводятся из организма с мочой в виде растворимых *глюкуронидов*.

1.4. Классификация и биологическая роль полисахаридов

Полисахариды – это биополимеры, построенные из моносахаридных остатков, связанных гликозидными связями.

Классификация полисахаридов:

- 1) по характеру моносахаридных остатков – гомо- и гетерополисахариды;
- 2) по структуре цепи – линейного или разветвленного строения;
- 3) по выполняемым функциям гликаны делят на запасные (крахмал, гликоген, декстрины, декстраны и др.), структурные (целлюлоза, хитин, пектины, гемицеллюлоза и др.), полисахариды с другими функциями.

Биологическое значение полисахаридов разнообразно. Крахмал, гликоген, инулин являются запасными питательными веществами, служат энергетическим ресурсом. Благодаря полимерной природе резервные полисахариды осмотически неактивны и поэтому могут накапливаться в клетках в больших количествах. Некоторые полисахариды, такие как хондроитинсерная кислота, капсулярные полисахариды, клетчатка – несут опорные и защитные функции; другие (маннаны, галактаны) – используются как строительный и как питательный материал.

Водорастворимые полисахариды высоко гидратированы и предохраняют клетки и ткани от высыхания. Гиалурановая кислота составляет межклеточное вещество тканей животных, регулирует распределение жизненно необходимых веществ в тканях. Гепарин предотвращает свёртывание крови.

1.5. Запасные полисахариды

Крахмал – основной запасной полисахарид растений, содержится в хлоропластах листьев, плодах, семенах и клубнях. Особенно высоко содержание крахмала в зерновых культурах (до 75 % от сухой массы), клубнях картофеля (примерно 65 %) и других запасующих частях растений. Крахмал откладывается в форме микроскопических гранул в специальных органеллах, амилопластах. Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из α – D – глюкопиранозы: амилозы (10–20 %) и амилопектина (80–90 %).

α -Амилоза (молекулярная масса от нескольких тысяч до 500 тыс.) состоит из линейных цепей, включающих сотни и даже тысячи молекул α -D-глюкопиранозы, соединенных α (1→4) – гликозидными связями (рисунок 1.2.).

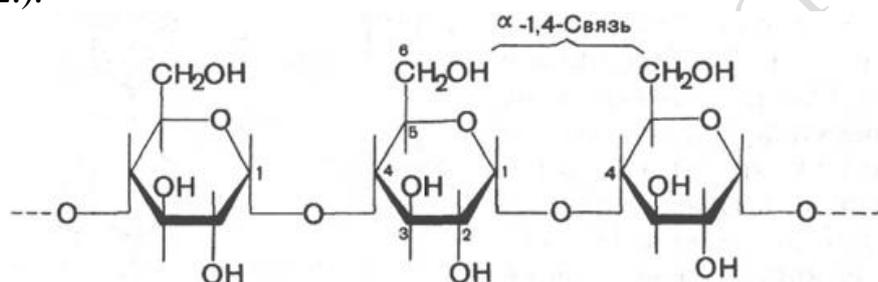


Рисунок 1.2. – Фрагмент первичной структуры молекулы амилозы

Благодаря α -конфигурации при С-1, цепи образуют спираль, в которой на один виток приходится 6–8 остатков глюкозы.

В отличие от α -амилозы, цепи **амилопектина** имеют множество ответвлений, которые встречаются в среднем через каждые 20–30 остатков. Ответвления возникают за счет образования дополнительных α (1→6) – гликозидных связей (рисунок 1.3.). Молекулярная масса амилопектина достигает десятков миллионов.

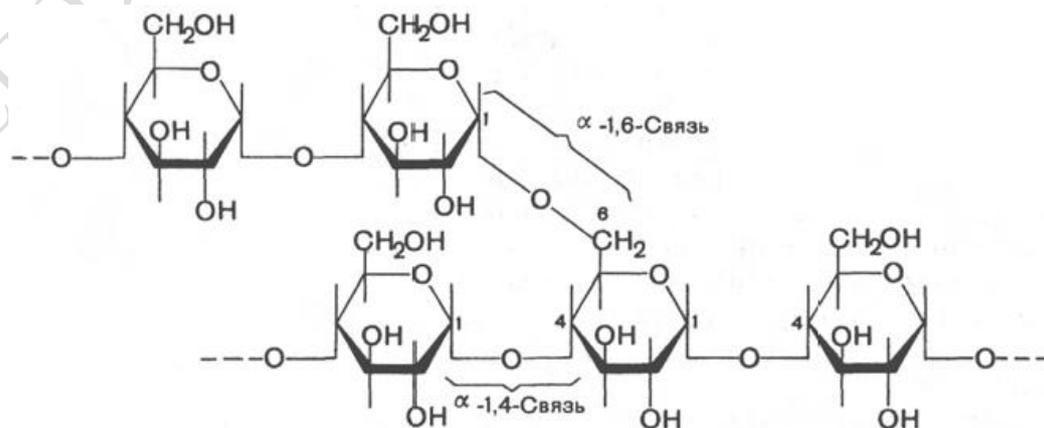


Рисунок 1.3. – Строение молекулы амилопектина

Сильное разветвление способствует выполнению гликогеном энергетической функции, так как только при наличии большого числа концевых остатков можно обеспечить быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.

Аналогично гликогену в животных организмах, в растениях роль резервного полисахарида выполняет амилопектин, имеющий менее разветвленное строение. Это связано с тем, что в растениях значительно медленнее протекают метаболические процессы и не требуется быстрый приток энергии, как это иногда бывает необходимо животному организму (стрессовые ситуации, физическое или умственное напряжение).

Молекулярная масса гликогена достигает 100 млн. Такой размер макромолекул содействует выполнению функции резервного углевода. Так, макромолекула гликогена из-за большого размера не проходит через мембрану и остается внутри клетки, пока не возникнет потребность в энергии. Гликоген откладывается в основном в мышечной ткани (до 4 %) и в печени (до 20 %). Мышечный гликоген является источником энергии (АТФ), особенно в условиях интенсивной мышечной работы при дефиците кислорода. Процесс распада мышечного гликогена до молочной кислоты называется *гликогенолизом*. Печеночный гликоген является источником глюкозы в период между приемами пищи. Его запасов обычно хватает на 12–18 часов.

Гидролиз гликогена в кислой среде протекает очень легко с количественным выходом глюкозы. Это используется в анализе тканей на содержание гликогена: горячей щелочью из тканей извлекают гликоген, осаждают его спиртом, гидролизуют в кислой среде и определяют количество образовавшейся глюкозы. При неполном гидролизе образуются декстрины, а при полном – D-глюкоза. Гликоген с йодом даёт красно-фиолетовое окрашивание (или красно-коричневое).

1.6. Структурные полисахариды

На долю структурных полисахаридов приходится огромная доля биомассы в целом. Самый распространенный полисахарид в природе – это структурный полисахарид целлюлоза. Условно структурные полисахариды можно разделить на основные и вспомогательные. Первые являются основным «арматурным» материалом в клеточных стенках (растений, водорослей, грибов и даже одного вида низших животных) или во внеклеточном образовании, таком как внешний скелет у многих членистоногих. Вторые выполняют вспомогательную роль, «цементируя» основной «арматурный» материал в единое целое.

Целлюлоза (клетчатка) обычна для всех растений, но встречается и у бактерий, грибов, низших животных (оболочников). В клеточных

стенках растений целлюлоза составляет 40–50 %, а в хлопковом волокне – 98 %. Представляет собой линейный гомополисахарид из β -D-гликопиранозы, молекулы которой соединены связями β -(1→4) (рисунок 1.5.). Число остатков D-глюкозы в молекуле полимера от нескольких тысяч до 10 тыс., молекулярная масса достигает 1–2 млн.

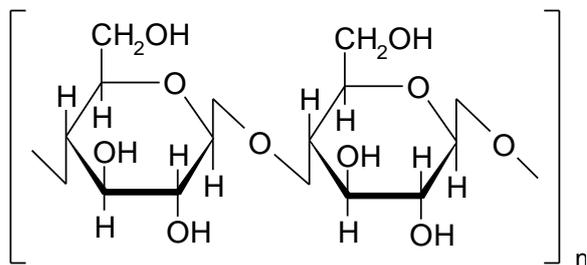


Рисунок 1.5. – Структурный фрагмент молекулы целлюлозы

β -Конфигурация аномерного атома углерода приводит к тому, что макромолекула клетчатки имеет строго линейное строение. Это способствует образованию водородных связей как внутри цепи, так и между соседними цепями (рисунок 1.6.), что придает клетчатке высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде, химическую инертность и объясняет функцию опорного материала для построения клеточных стенок растений. Волокна клетчатки придают стенкам растительных клеток высокую прочность, позволяя выдерживать внутреннее давление воды до 20 атм.

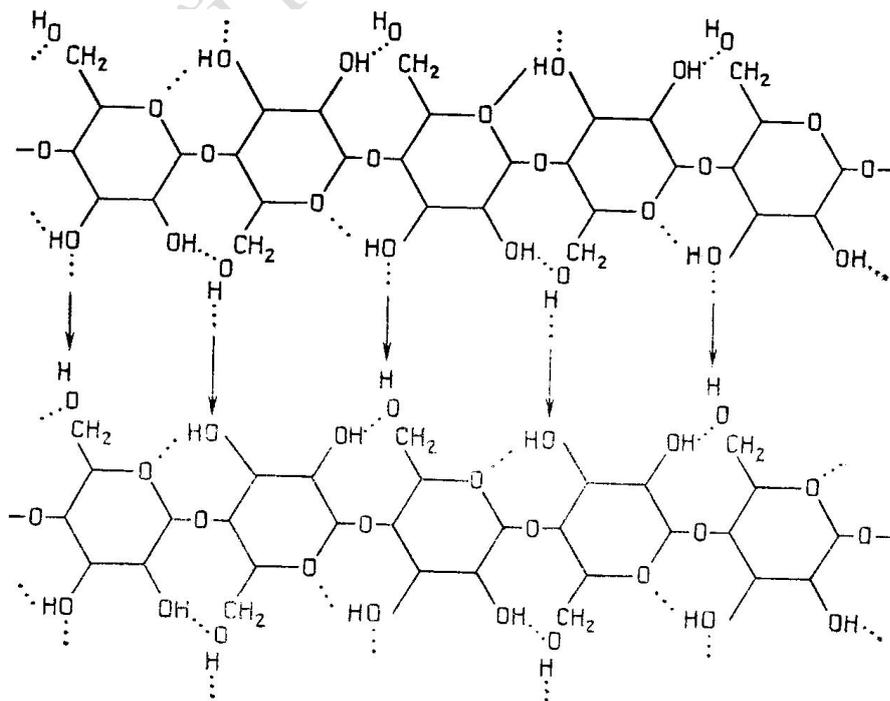
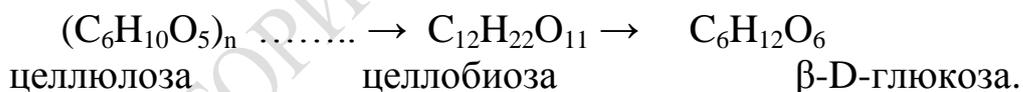


Рисунок 1.6. – Образование водородных связей

Волокна целлюлозы имеют строение, близкое к кристаллическому. Целлюлозные волокна – микрофибриллы, состоят из собранных в параллельные пучки молекул, их диаметр составляет 25 нм. Уже в процессе биосинтеза ассоциаты из 10–100 молекул объединяются в *элементарные фибриллы* диаметром около 4 нм. Примерно 20 таких элементарных фибрилл формируют *микрофибриллу*, которая видна под электронным микроскопом. Целлюлозные микрофибриллы образуют основной каркас первичной оболочки растущих растительных клеток. Здесь они образуют сложную сетку в комплексе с другими полисахаридами. Целлюлозные микрофибриллы скрепляются между собой с помощью дополнительных полисахаридов, покрывающих их поверхность. Один из этих полисахаридов – гемицеллюлоза («полуцеллюлоза») – разветвленный полисахарид, основная цепь которого идентична целлюлозе, а в боковых цепях присутствуют ксиланы, фукоза, арабиноза и другие сахара.

Целлюлоза обладает очень малой растворимостью в подавляющем большинстве реагентов; лишь аммиачный раствор гидроксида меди (II) и концентрированный раствор $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ при нагревании растворяют её. Устойчивость клетчатки к действию растворителей объясняют взаимодействием нитевидных молекул друг с другом: образуются прочные мицеллы, которые собраны в фибриллы, располагающиеся вдоль оси волокна. Возникает большое количество внутримолекулярных водородных связей, и для связей с растворителем уже не остается возможности.

При гидролизе клетчатки в присутствии специфического фермента целлюлазы образуется целлобиоза; при гидролизе в присутствии сильных кислот – β ,D-глюкопираноза (основной структурный элемент целлюлозы):



Высшие животные не могут усваивать целлюлозу, так как она не расщепляется обычными ферментами желудочно-кишечного тракта, но является необходимым для нормального питания балластным веществом. У многих травоядных (например, у жвачных животных) в желудочно-кишечном тракте содержатся симбиотические бактерии, способные расщеплять целлюлозу и тем самым переводить ее в форму, полезную для организма хозяина.

Большое практическое значение имеют эфирные производные целлюлозы: *ацетаты* (искусственный шелк), *ксантогенаты* (вискозное волокно, целлофан), *нитраты* (взрывчатые вещества, коллоксилин).

Хитин, подобно целлюлозе в растениях, выполняет опорные и механические функции в животных организмах (роговые оболочки насекомых, ракообразных и т. п.), но его немало и в грибах. Это – гомополисахарид

N-ацетилглюкозамина, молекулы которого образуют линейные цепи, аналогичные целлюлозным (рисунок 1.7.).

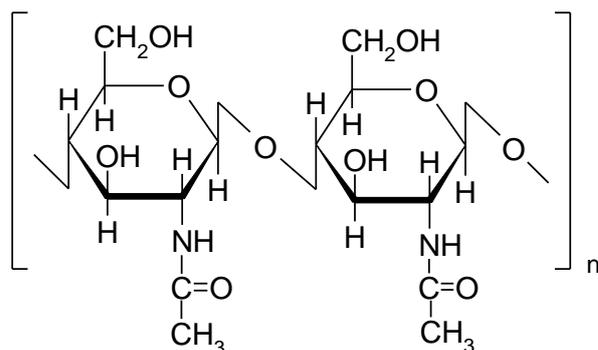


Рисунок 1.7. – Структурный фрагмент молекулы хитина

В природе хитин всегда связан с белками, липидами и другими компонентами, поэтому выделить его в чистом виде довольно трудно. Именно хитин обеспечивает жесткость внешнего скелета многих представителей членистоногих.

Другие основные структурные полисахариды встречаются в водорослях и грибах. Чаще всего это гомополисахариды из D-маннозы, D-галактозы и D-ксилозы, причем они могут иметь как разветвленные цепи, так и линейные.

1.7. Гетерогликаны

Полисахариды, в структуре которых присутствуют два или более типов мономерных звеньев, носят название *гетерополисахаридов* или *гетерогликанов*. Соединительная ткань распределена по всему организму (кожа, хрящи, сухожилия, суставная жидкость, роговица, стенки крупных кровеносных сосудов, кости) и обуславливает прочность и упругость органов, эластичность их соединения, стойкость к проникновению инфекций. Полисахариды соединительной ткани связаны с белками.

Полисахариды соединительной ткани называют иногда *кислыми мукополисахаридами* или *гликозаминогликанами*, поскольку они содержат карбоксильные группы и сульфогруппы. Различают шесть основных классов гликозаминогликанов.

Среди полисахаридов соединительной ткани наиболее полно изучены хондроитинсульфаты (кожа, хрящи, сухожилия), гиалуроновая кислота (стекловидное тело глаза, пуповина, хрящи, суставная жидкость), гепарин (печень). Эти полисахариды обладают общими чертами в строении: их неразветвленные цепи построены из дисахаридных остатков, в состав которых входят уроновая кислота (D-глюкуроновая, D-галактуроновая, L-идуруновая) и N-ацетилгексозамин (N-ацетилглюкозамин, N-ацетилгалактозамин). Некоторые из них содержат остатки серной кислоты.

Гликозаминогликаны, как основное скрепляющее вещество, связаны со структурными компонентами костей и соединительной ткани. Их функция состоит также в удержании большой массы воды и в заполнении межклеточного пространства. Иными словами, гликозаминогликаны – основной компонент внеклеточного вещества – желатинообразного вещества, заполняющего межклеточное пространство тканей. Они также содержатся в больших количествах в синовиальной жидкости – это вязкий материал, окружающий суставы, который служит смазкой и амортизатором. Поскольку водные растворы гликозаминогликанов гелеобразны, их называют мукополисахаридами.

Гиалуроновая кислота – наиболее распространенный гликозаминогликан, состоит из линейных цепей, повторяющимся звеном которых является дисахарид из β -D-N-ацетилглюкозамина и β -D-глюкуроновой кислоты. Связь в дисахариде – $\beta(1\rightarrow4)$, связь между дисахаридами – $\beta(1\rightarrow3)$ (рисунок 1.8.).

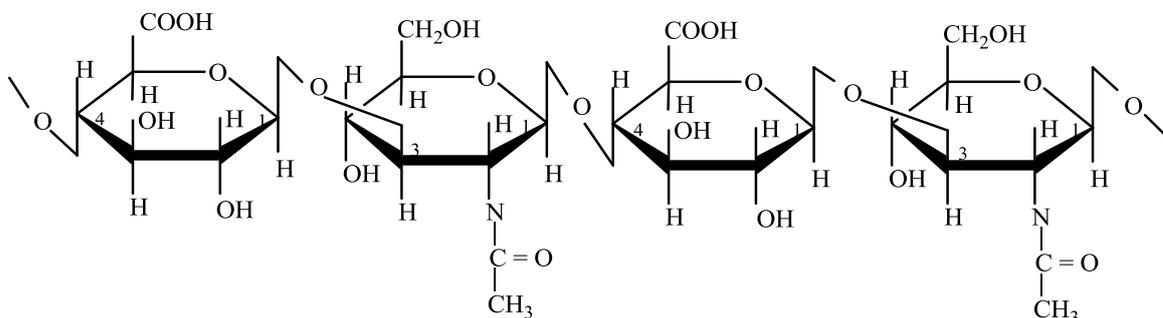


Рисунок 1.8. – Фрагмент молекулы гиалуроновой кислоты

Благодаря присутствию $\beta(1\rightarrow3)$ -связей молекула гиалуроновой кислоты, насчитывающая несколько тысяч моносахаридных остатков, принимает конформацию спирали. На один виток спирали приходится три дисахаридных блока. Локализованные на внешней стороне спирали гидрофильные карбоксильные группы остатков глюкуроновой кислоты могут связывать ионы Ca^{2+} . За счет сильной гидратации этих групп гиалуроновая кислота при образовании гелей связывает 10 000-кратный объем воды. Гиалуроновая кислота выполняет функцию стабилизатора геля в *стекловидном теле глаза*, которое содержит всего 1 % гиалуроновой кислоты и на 98 % состоит из воды. Особенно ее много в *синовиальной жидкости* суставных сумок, где ее вязкие растворы выполняют функцию *защитной смазки*. Гиалуроновая кислота имеет большую молекулярную массу (2–7 млн). Растворы гиалуроновой кислоты обладают высокой вязкостью, с чем связана ее барьерная функция, обеспечивающая непроницаемость соединительной ткани для патогенных микроорганизмов. У многих бактерий она входит в состав клеточной оболочки. Гиалуроновая кислота встречается в связанном и свободном виде.

Хондроитинсульфат, дерматансульфат и кератансульфат по структуре, локализации в тканях и выполняемым функциям напоминают гиалуроновую кислоту, но встречаются только в связанном с белками виде, в частности в *муцинах*.

Хондроитинсульфаты состоят из дисахаридных фрагментов N-ацетилированного хондрозина, соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозид-гликозными связями. Дисахаридный компонент включает остаток β -D-глюкуроновой кислоты и остаток N-ацетил- β -D-галактозамина, связанных между собой $\beta(1\rightarrow3)$ -гликозид-гликозным типом связи. Сульфатная группа образует эфирную связь с гидроксильной группой N-ацетил- β -D-галактозамина, находящейся в 4-м или 6-м положении. Соответственно различают хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-сульфат. Молекулярная масса хондроитинсульфатов колеблется в пределах 10 000–60 000. Сульфатная группа образует эфирную связь с гидроксильной группой N-ацетил- β -D-галактозамина, находящейся в 4-м или 6-м положении. Соответственно различают хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-сульфат (рисунок 1.9.). Молекулярная масса хондроитинсульфатов колеблется в пределах 10 000–60 000.

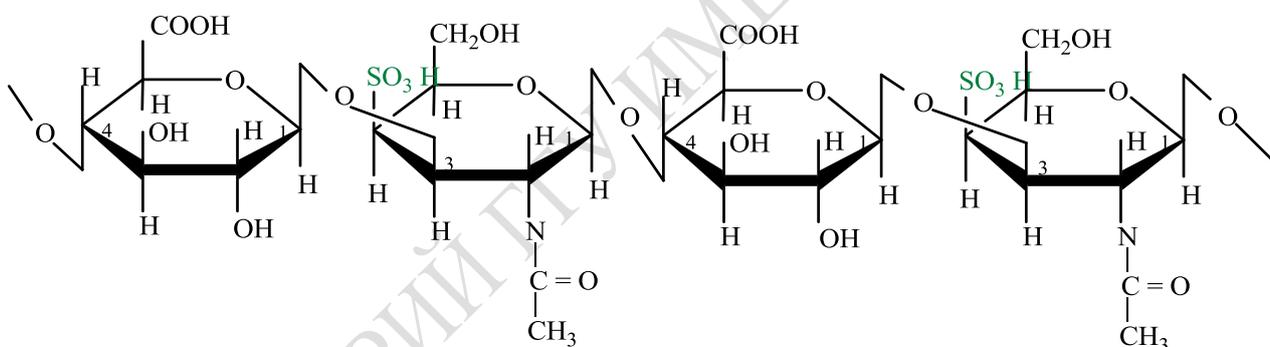


Рисунок 1.9. – Фрагмент молекулы хондроитин-4-сульфата

В *гепарине* в состав повторяющихся дисахаридных фрагментов входят остатки D-глюкозамина и двух уроновых кислот – D-глюкуроновой и L-идуроновой. В количественном отношении преобладает L-идуроновая кислота. Компоненты дисахаридного фрагмента связываются между собой $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозид-гликозной связью. Дисахаридные фрагменты соединяются $\alpha(1\rightarrow4)$ -связью, если фрагмент оканчивается L-идуроновой кислотой и $\beta(1\rightarrow4)$ -связью, если фрагмент оканчивается D-глюкуроновой кислотой.

Аминогруппа у большинства остатков D-глюкозамина сульфатирована, у некоторых – ацетилирована. На один дисахаридный фрагмент может приходиться до 3 сульфатных групп (рисунок 1.10.). Молекулярная масса гепарина составляет 16 000–20 000.

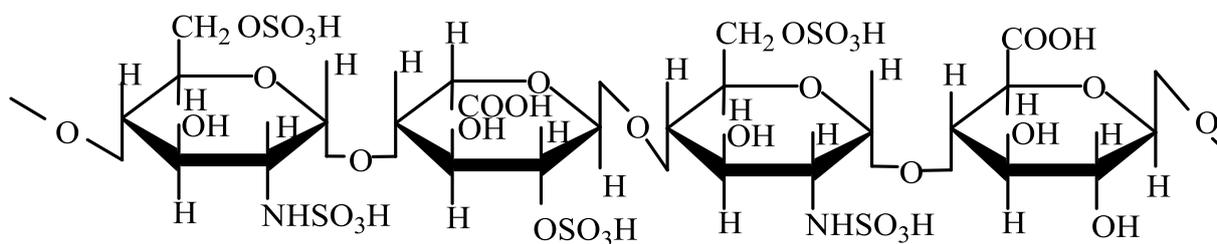


Рисунок 1.10. – Фрагмент цепи гепарина

Гепарин структурно подобен многим мукополисахаридам, но выполняет другие функции. Связанный с белком, он присутствует на поверхности многих клеток, в частности клеток крови, где выполняет функцию антикоагулянта. Гепарин синтезируется и накапливается в *тучных клетках*. Гепарин препятствует свертыванию крови, проявляет *антикоагулянтные свойства*. Он уменьшает агрегацию тромбоцитов, повышает сосудистую проницаемость, оказывает спазмолитическое действие, задерживает превращение протромбина в тромбин. Молекулярная масса гепарина равна 16 000–20 000.

Тестовый контроль

Ответьте на вопросы и дополните утверждения, выбрав вариант (-ы) из предложенных:

1. **Неверным** является утверждение, что...

- 1) углеводы обязательно содержат карбонильную группу;
- 2) углеводы обязательно содержат спиртовую группу;
- 3) углеводы – альдегиды и кетоны многоатомных спиртов и продукты полимеризации этих соединений;
- 4) углеводы – соединения, состоящие из углерода и воды.

2. К функциям углеводов **не относится**...

- 1) структурная;
- 2) энергетическая;
- 3) резервная;
- 4) каталитическая.

3. Углеводы **не входят** в состав...

- 1) гликопротеинов;
- 2) гликолипопротеинов;
- 3) фосфолипидов;
- 4) нуклеопротеинов.

4. α - и β -аномеры углеводов различаются конфигурацией при...

- 1) последнем хиральном атоме углерода;
- 2) полуацетальном атоме углерода;
- 3) втором атоме углерода, считая от альдегидной или кетогруппы;
- 4) не имеют отличий.

5. При гидролизе сахарозы образуются...

- | | |
|---------------------------|--|
| 1) два остатка D-глюкозы; | 3) α -D-глюкоза и β -D-галактоза; |
| 2) D-глюкоза и D-манноза; | 4) D-глюкоза и D-фруктоза. |

6. К олигосахаридам относятся...

- | | |
|-------------|--------------|
| 1) глюкоза; | 3) фруктоза; |
| 2) крахмал; | 4) сахароза. |

7. Остаток фруктозы входит в состав...

- | | |
|---------------|---------------|
| 1) гликогена; | 3) крахмала; |
| 2) инулина; | 4) целлюлозы. |

8. Гомополисахаридами являются...

- 1) гликоген, гепарин, крахмал;
- 2) гиалуроновая кислота, гликоген, гепарин;
- 3) хондроитин сульфат, гликоген, хитин;
- 4) крахмал, гликоген, хитин.

9. При полном гидролизе целлюлозы образуется...

- | | |
|--------------------------|-----------------------------------|
| 1) β -D-глюкоза; | 3) α -D-глюкоза; |
| 2) α -D-фруктоза; | 4) α -D-фруктозо-6-фосфат. |

10. К линейным полисахаридам относится...

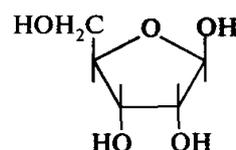
- | | |
|-----------------|---------------|
| 1) гликоген; | 3) амилоза; |
| 2) амилопектин; | 4) декстраны. |

11. К структурным полисахаридам **не** относится...

- | | |
|-------------------|---------------|
| 1) кератосульфат; | 3) хитин; |
| 2) гликоген; | 4) целлюлоза. |

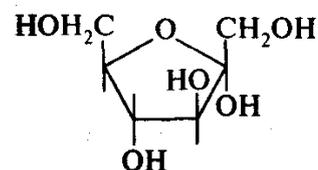
12. Название представленного на рисунке углевода...

- 1) β -D-дезоксирибофураноза;
- 2) β -D-рибофураноза;
- 3) α -D-фруктофураноза;
- 4) β -D-галактопираноза.



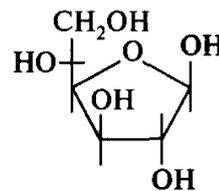
13. Название представленного на рисунке углевода...

- 1) α -D-рибофураноза;
- 2) β -D-рибофураноза;
- 3) α -D-фруктофураноза;
- 4) β -D-галактопираноза.



14. Название представленного на рисунке углевода...

- 1) β -D-рибофураноза;
- 2) β -D-дезоксирибофураноза;
- 3) α -D-фруктофураноза;
- 4) β -D-глюкофураноза.

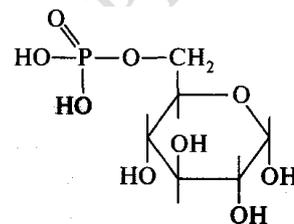


15. Аминосахара и их производные выполняют...

- 1) энергетическую функцию;
- 2) структурную функцию;
- 3) рецепторную функцию;
- 4) каталитическую функцию.

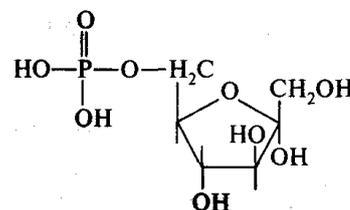
16. Название представленного на рисунке углевода...

- 1) α -D-глюкозо-6-фосфат;
- 2) α -D-фруктозо-1-фосфат;
- 3) α -D-фруктозо-6-фосфат;
- 4) α -D-глюкозо-1-фосфат.



17. Название представленного на рисунке углевода...

- 1) α -D-глюкозо-1-фосфат;
- 2) α -D-фруктозо-6-фосфат;
- 3) α -D-галактозо-6-фосфат;
- 4) α -D-фруктозо-1-фосфат.

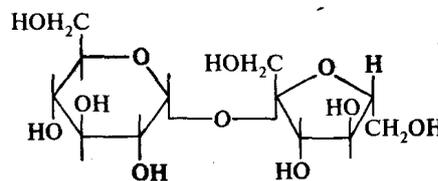


18. D-Фруктоза входит в состав...

- 1) мальтозы;
- 2) лактозы;
- 3) сахарозы;
- 4) трегаллозы.

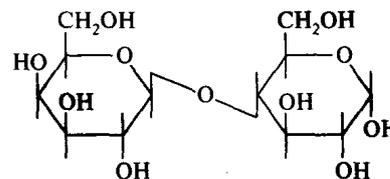
19. Название представленного на рисунке углевода...

- 1) лактоза;
- 2) мальтоза;
- 3) сахароза;
- 4) целлобиоза.



20. Название представленного на рисунке углевода...

- 1) лактоза;
- 2) мальтоза;
- 3) сахароза;
- 4) целлобиоза.



21. При кислотном гидролизе лактозы образуются...

- 1) два остатка α -D-глюкозы;
- 2) α -D-глюкоза и α -D-манноза;
- 3) α -D-глюкоза и β -D-галактоза;
- 4) α -D-глюкоза и α -D-фруктоза.

22. Какие дисахариды содержат в своем составе β -D-глюкозу?

- | | |
|----------------|----------------|
| 1) целлобиоза; | 3) сахароза; |
| 2) лактоза; | 4) трегаллоза. |

23. В состав какого из указанных полисахаридов входит фруктоза?

- | | |
|---------------|---------------|
| 1) гликогена; | 3) инулина; |
| 2) крахмала; | 4) целлюлозы. |

24. Какой из перечисленных моносахаридов образуется при полном гидролизе крахмала?

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1) D-галактоза; | 3) D-фруктоза; |
| 2) α -D-глюкоза; | 4) D-фруктозо-6-фосфат. |

25. Гликоген в значительных количествах накапливается

- | | |
|---------------------|-------------------------------|
| 1) в жировой ткани; | 3) в мышечной ткани и печени; |
| 2) в мозге; | 4) в селезёнке и почках. |

Лабораторная работа «Изучение свойств углеводов»

Цель работы: Изучить физико-химические свойства и качественные реакции простых и сложных углеводов.

Опыт 1. Доказательство наличия гидроксогрупп в углеводах

Ход работы. В пробирку помещают 5–6 капель 10 % раствора углевода (глюкозы, сахарозы) и 5 капель 10 % раствора гидроксида натрия. К полученной смеси по каплям прибавляют 1 % раствор сульфата меди (II). Образующийся вначале осадок гидроксида меди (II) растворяется с образованием раствора сахарата меди с синей окраской.

Образование легкорастворимых, интенсивно окрашенных и не разлагаемых щёлочью комплексных алкоголятов меди доказывает наличие нескольких гидроксогрупп в молекуле углевода.

Напишите уравнения реакций, отражающие химизм протекающих реакций.

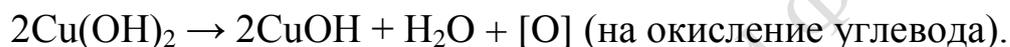
Опыт 2. Доказательство наличия карбонильных групп (альдегидная проба Мура)

Ход работы. К 8–10 каплям 10 % раствора глюкозы прибавляют столько же 30 % раствора едкого натра. Жидкость нагревают до кипения. Появляются сначала жёлтое, а затем тёмно-бурое окрашивание и запах карамели, делающийся более заметным при подкислении жидкости разбавленной серной кислотой.

Опыт 3. Изучение восстановительных свойств углеводов

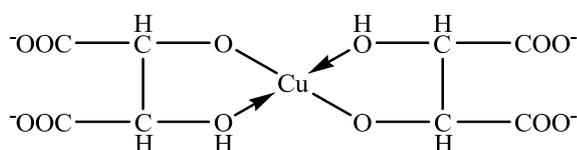
Моносахариды, окисляясь в щелочной среде, восстанавливают ионы некоторых металлов (меди, висмута, серебра) с образованием окрашенных продуктов. На этом основан ряд способов качественного и количественного определения так называемых редуцирующих (восстанавливающих) углеводов. Восстанавливающими свойствами обладают также некоторые дисахариды (мальтоза, целлобиоза, лактоза), молекулы которых имеют свободные карбонильные группы (полуацетальные гидроксилы).

Реакция Троммера. К 10–12 каплям 2 % раствора моносахарида (глюкозы, фруктозы) прибавляют 2–3 капли 10 % раствора гидроксида натрия и по каплям 7 % раствор сульфата меди (II) до образования исчезающей голубой мути. Нагревают смесь до кипения. Выпадает жёлтый осадок гидроксида меди (I). Схему реакции можно представить следующим образом:



При большем содержании щёлочи или более продолжительном нагревании гидроксид меди (I) может отщепить воду и дать жёлто-красный оксид меди (I). Процесс окисления весьма сложен. Так, вместо ожидаемой при окислении глюкозы глюконовой кислоты, в продуктах реакции были обнаружены глицириновая, муравьиная и гликолевая кислоты. Это указывает на то, что окисление глюкозы в щелочной среде сопровождается глубоким расщеплением молекулы моносахарида. Аналогичным образом необходимо исследовать восстанавливающую способность дисахаридов мальтозы, лактозы, сахарозы. Запишите необходимые уравнения реакций.

Реакция Фелинга. К 10–12 каплям 2 % раствора глюкозы приливают равный объём Фелинговой жидкости (раствор сульфат меди (II) в щелочном растворе сегнетовой соли). Образовавшийся раствор нагревают до выпадения осадка оксида меди (I). Проба с жидкостью Фелинга основана на том же принципе, что и реакция Троммера. Отличие заключается в том, что в реакции Фелинга прибавляют сегнетовую соль для связывания гидроксида меди (II) в медно-винный комплекс:



комплексный анион

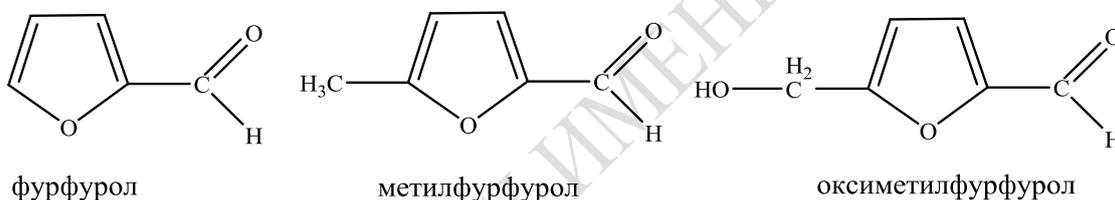
В этом случае предотвращается выпадение чёрного осадка оксида меди (II) в случае избытка медного реактива.

Напишите уравнения реакций, отражающие химизм протекающих реакций.

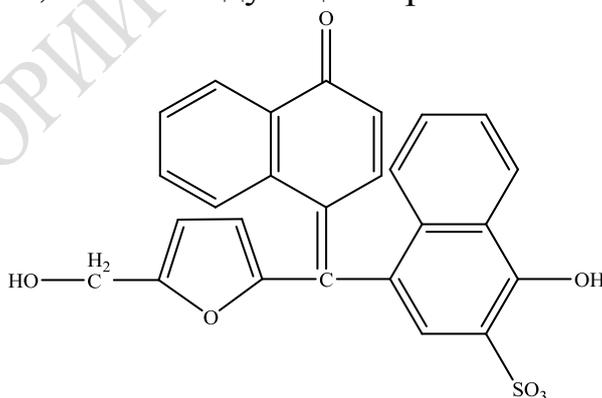
Опыт 4. Общая реакция на углеводы с альфа-нафтолом

Ход работы. К 6–8 каплям 2 % раствора глюкозы (или другого углевода) прибавляют 1–2 капли 1 % раствора альфа-нафтола в этаноле. Затем **осторожно! (по стенке пробирки)** подслаивают 1–2 мл концентрированной серной кислоты. На границе слоёв образуется фиолетово-красное кольцо.

Эта реакция является одной из наиболее чувствительных общих реакций на углеводы и углеводные компоненты в сложных соединениях. Она основана на том, что под действием серной кислоты из углеводов образуется фурфурол или его производные, которые конденсируются с альфа-нафтолом, образуя окрашенные соединения:



Окрашенный продукт, образующийся в описанных условиях из гексозы и альфа-нафтола, имеет следующее строение:



Опыт 5. Качественные реакции на пентозы

Реакция с анилином. В пробирку насыпают немного древесных опилок и кипятят с 2–3 мл крепкой (1:1) соляной кислоты. Одновременно с образованием арабинозы происходит переход её в фурфурол. После остывания содержимого пробирки к нему добавляют по 1 мл анилина и ледяной уксусной кислоты. Жидкость окрашивается в красный цвет (ввиду конденсации фурфурола с анилином и образования красителя).

Реакция с бета-нафтолом. К 20 каплям 0,3 % раствора бета-нафтола в концентрированной серной кислоте прибавляют 5–6 капель 1 % раствора альдопентозы (не допуская смешивания растворов). На границе раздела слоёв появляется тёмно-синее кольцо.

Механизм реакции подобен предыдущим: образующийся из пентозы фурфурол (под действием серной кислоты) конденсируется с бета-нафтолом, давая продукт синего цвета.

Гексозы в этих условиях дают жёлто-зелёное или коричневое окрашивание.

Опыт 6. Реакция Селиванова на кетозы

При нагревании фруктозы (или других кетогексоз) с соляной кислотой образуется оксиметилфурфурол, который с резорцином даёт соединение, окрашенное в вишнево-красный цвет:



Альдозы также дают эту реакцию, но при более длительном действии кислоты и нагревания (кетозы в условиях опыта превращаются в оксиметилфурфурол в 15–20 раз быстрее, чем альдозы).

Ход работы. К 2 каплям 2 % растворов глюкозы и фруктозы прибавляют по 20 капель реактива Селиванова (0,05 % раствор резорцина в 20 % соляной кислоте) и нагревают в кипящей водяной бане. Через 30–120 секунд в пробирке с фруктозой появляется вишнево-красное окрашивание (в случае с глюкозой окрашивание появляется значительно позже). Реакция позволяет выявлять кетогексозы в свободном состоянии и в составе молекул сложных сахаров (сахароза, инулин).

Опыт 7. Реакция на сахарозу с солями кобальта

Сахароза в щелочной среде даёт фиолетовое окрашивание с ионом кобальта Co²⁺.

Ход работы. К 10–12 каплям 2 % раствора сахарозы прибавляют 5–6 капель 10 % раствора гидроксида натрия, 2–3 капли 2 % раствора сульфата или нитрата кобальта (II). Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Опыт 8. Ферментативный гидролиз сахарозы

Фермент бета-фруктофуранозидаза (инвертаза, сахараза), содержащийся в дрожжах, катализирует процесс гидролитического расщепления сахарозы до глюкозы и фруктозы.

Ход работы. В две пробирки наливают по 15–16 капель вытяжки из дрожжей, одну из них кипятят 3–4 мин (для тепловой инактивации фермента) и охлаждают. После этого в обе пробирки добавляют по 2–3 капли 2 % раствора сахарозы, оставляют на 5–6 мин и фильтруют. С фильтратом проделывают реакцию Троммера.

Результаты опыта записывают в виде уравнений реакций, отражающих сущность процессов.

Опыт 9. Реакция крахмала с йодом

Характерной реакцией на крахмал служит появление синего окрашивания с йодом. Реакция обусловлена наличием амилозы в составе природного крахмала, образующей окрашенные в синий цвет соединения включения (клатратные соединения) с молекулами йода.

Ход работы. К 10–12 каплям 15 % раствора крахмала прибавляют каплю раствора Люголя (раствор йода в йодистом калии). Содержимое пробирки окрашивается в синий цвет, исчезающий при нагревании и появляющийся снова при охлаждении.

Объясните сущность наблюдаемых процессов.

Опыт 10. Кислотный гидролиз крахмала

Ход работы. В 2 пробирки наливают по 5–16 капель 1 % раствора крахмала. В одну из них добавляют 2–3 капли концентрированной соляной кислоты, в другую – столько же воды (контроль). Обе пробирки ставят в кипящую водяную баню на 15–20 мин. После охлаждения проводят реакцию Троммера. В первой пробирке выпадает красный осадок оксида меди (I), что свидетельствует о гидролизном расщеплении крахмала и появлении продуктов, обладающих восстанавливающими свойствами, в другой пробирке – реакция отрицательная.

Результаты опыта записывают в виде уравнений реакций, отражающих сущность процессов.

Занятие 2

Липиды

Цель занятия: изучить классификацию, физико-химические свойства, биологическую роль и простых и сложных липидов.

Основные понятия по теме

2.1. Классификация и биологическая роль липидов. Характеристика жирных кислот.

2.2. Нейтральные жиры: строение, физико-химические свойства, биологическая роль.

2.3. Стероиды: строение, свойства и биологическая роль важнейших природных стероидов.

2.4. Сложные липиды: фосфолипиды и гликолипиды.

2.1. Классификация и биологическая роль липидов.

Характеристика жирных кислот

Липиды – это гетерогенная группа соединений, непосредственно или опосредованно связанных с жирными кислотами.

Их общими свойствами являются относительная нерастворимость в воде и растворимость в неполярных растворителях – эфире, хлороформе, бензоле и др. Среднее липидов в организме животных и человека составляет около 10 %.

Существуют несколько подходов к классификации липидов:

1. В зависимости от способности к щелочному гидролизу различают омыляемую (содержат сложноэфирную связь) и неомыляемую группу липидов. К последней относят жирные кислоты, стеролы, терпеноиды.

2. В зависимости от строения различают простые и сложные липиды. Простые липиды построены по принципу сложных эфиров и состоят из остатка спирта и остатков жирных кислот. К простым липидам относятся нейтральные жиры (триацилглицерины), воски и стериды.

В состав сложных липидов помимо спирта и жирных кислот входят также дополнительные компоненты. К сложным липидам относятся фосфолипиды (содержат дополнительно фосфорную кислоту и азотистый компонент) и гликолипиды (содержат углевод).

Липиды выполняют следующие функции:

1. *Энергетическая функция.* При окислении 1 г жира высвобождается около 38,9 кДж энергии (9,3 ккал).

2. *Структурная функция.* Комплексы липидов с белками являются важными клеточными компонентами, образуя липопротеидные структуры мембран. Липопротеиды также служат транспортной формой липидов в токе крови.

3. *Защитная функция.* Покрывая жизненно важные органы, липиды предохраняют их от механических повреждений. Восковой налет на листьях растений и плодах предотвращает от излишнего испарения воды.

4. *Терморегуляторная функция.* Жир обеспечивает теплоизоляцию, скапливаясь в подкожном слое и вокруг определенных органов. При охлаждении организма генерирование тепла происходит за счет энергии триацилглицеринов.

5. *Регуляторная функция.* Ряд гормонов (глюкокортикоиды, минералокортикоиды, андрогены, эстрогены, гестагены) по химической природе относятся к липидам. Кроме того, арахидоновая кислота является предшественником биологически активных соединений эйкозаноидов (простагландинов, тромбоксанов, лейкотриенов), обладающих широким спектром регуляторного действия.

6. *Функция естественных растворителей.* В липидах растворимы витамины А, D, Е, К, F и Q, что обеспечивает их всасывание в тонком отделе кишечника.

7. *Источники эндогенной воды.* При окислении 100 г жира образуется около 107 г воды.

8. Неполярные липиды служат *электроизоляторами*, обеспечивая быстрое распространение волн деполяризации вдоль миелинизированных нервных волокон.

В состав природных липидов обычно входят **жирные кислоты** (ЖК) с четным числом атомов углерода, поскольку они синтезируются из двухуглеродных единиц, образующих неразветвленную цепь углеродных атомов. В природных ЖК число атомов углерода колеблется от 4 до 22, но наиболее часто встречаются кислоты с 16 и 18 атомами углерода. Цепь может быть насыщенной и ненасыщенной (таблица 2.1).

Систематическое название ЖК чаще всего образуется путем добавления к названию углеводорода окончания *-овая* (Женевская номенклатура). Насыщенные кислоты при этом имеют окончание *-ановая* (например, октановая), а ненасыщенные *-еновая* (например, октадеценовая – олеиновая кислота). Для указания числа двойных связей и их положения были приняты различные соглашения, например, Δ^9 означает, что двойная связь в молекуле жирной кислоты находится между атомами углерода 9 и 10; символ ω -6 означает положение первой двойной связи относительно последнего (ω) атома углерода.

Таблица 2.1. – Основные высшие жирные кислоты липидов

Название кислоты	Число атомов С и связей С = С	Формула	$T_{пл.}, ^\circ C$
<i>Насыщенные кислоты</i>			
Масляная	C ₄	CH ₃ – (CH ₂) ₂ – COOH	-8
Капроновая	C ₆	CH ₃ – (CH ₂) ₄ – COOH	-2
Каприловая	C ₈	CH ₃ – (CH ₂) ₆ – COOH	16
Каприновая	C ₁₀	CH ₃ – (CH ₂) ₈ – COOH	31,5
Лауриновая	C ₁₂	CH ₃ – (CH ₂) ₁₀ – COOH	44
Миристиновая	C ₁₄	CH ₃ – (CH ₂) ₁₂ – COOH	54
Пальмитиновая	C ₁₆	CH ₃ – (CH ₂) ₁₄ – COOH	64
Стеариновая	C ₁₈	CH ₃ – (CH ₂) ₁₆ – COOH	70
Арахидиновая	C ₂₀	CH ₃ – (CH ₂) ₁₈ – COOH	78,5
<i>Ненасыщенные кислоты</i>			
Пальмитолеиновая	C _{16:1} (Δ^9)	CH ₃ – (CH ₂) ₅ – CH = CH – (CH ₂) ₇ – COOH	-0,5
Олеиновая	C _{18:1} (Δ^9)	CH ₃ – (CH ₂) ₇ – CH = CH – (CH ₂) ₇ – COOH	-14
Линолевая	C _{18:2} ($\Delta^{9,12,15}$) ω -6	CH ₃ – (CH ₂) ₄ – CH = CH – CH ₂ – CH = CH – (CH ₂) ₇ – COOH	-5
α -Линоленовая	C _{18:3} ($\Delta^{9,12,15}$) ω -3	CH ₃ – CH ₂ – CH = CH – CH ₂ – CH = CH – CH ₂ – CH = CH – (CH ₂) ₇ – COOH	-11
Арахидононовая	C _{20:4} ($\Delta^{5,8,11,14}$) ω -6	CH ₃ – (CH ₂) ₄ – CH = CH – CH ₂ – CH = CH – CH ₂ – CH = CH – (CH ₂) ₃ – COOH	-49,5

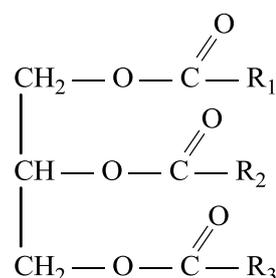
Из насыщенных кислот наибольший удельный вес в липидах занимают пальмитиновая и стеариновая, а из ненасыщенных – олеиновая, линолевая и α -линоленовая кислоты. Линолевая и линоленовая кислоты в отличие от олеиновой кислоты не синтезируются в организме человека и животных и должны поступать с пищей. Данные кислоты называют незаменимыми (эссенциальными). Вместе с арахидоновой кислотой они составляют комплекс полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) или витамин F, способствующий профилактике атеросклероза и снижающий уровень холестерина в крови. Арахидоновая кислота также участвует в организме человека в образовании простагландинов.

У ненасыщенных ЖК наблюдается *геометрическая изомерия*, обусловленная различием в ориентации атомов или групп относительно двойной связи. Природные полиненасыщенные ЖК почти все имеют *цис*-конфигурацию; на участке, где находится двойная связь, молекула «согнута» и образует угол в 120° . Увеличение числа *цис*-двойных связей в жирных кислотах ведет к увеличению числа возможных пространственных конфигураций молекулы. Это может оказывать большое влияние на упаковку молекул в мембранах, а также на положение молекул жирных кислот в составе более сложных молекул, таких, как фосфолипиды.

Физические свойства липидов в основном зависят от длины углеводородных цепей и степени ненасыщенности соответствующих жирных кислот. Так, точка плавления жирных кислот с четным числом атомов углерода повышается с ростом длины цепи и понижается при увеличении степени ненасыщенности. Триацилглицерол (ТАГ), в котором все три цепи являются насыщенными жирными кислотами, содержащими не менее 12 атомов углерода в каждой, является при температуре тела твердым веществом; если же все три остатка жирных кислот относятся к типу 18:2, то соответствующий ТАГ остается жидким при температуре ниже 0°C . На практике природные ацилглицеролы содержат смесь жирных кислот, обеспечивающую выполнение определенной функциональной роли. Мембранные липиды, которые должны находиться в жидком состоянии, являются более ненасыщенными по сравнению с запасными липидами. В тканях, подвергающихся охлаждению – во время зимней спячки или в экстремальных условиях, – липиды оказываются более ненасыщенными.

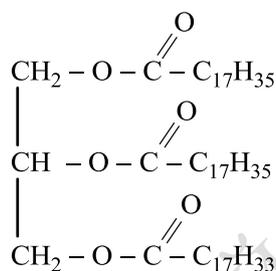
2.2. Нейтральные жиры: строение, физико-химические свойства, биологическая роль

Нейтральные жиры или *триацилглицеролы* (ТАГ) являются сложными эфирами, образованными спиртом глицеролом и жирными кислотами:

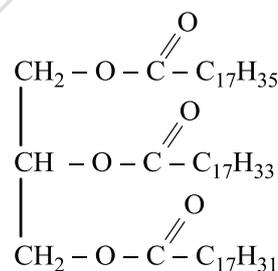


В зависимости от характера кислот, входящих в состав жиров, различают простые и смешанные ТАГ. Если в ТАГ содержится 3 остатка одной и той же кислоты, он является простым. Почти все природные жиры являются смешанными, то есть содержащими остатки разных жирных кислот. В тканях встречаются также и частичные ацилглицеролы – моноили диацилглицерины. Они представляют интерес как промежуточные соединения, образующиеся в ходе синтеза или гидролиза триацилглицеролов.

По систематической номенклатуре жиры называют как производные глицерина, в котором атомы водорода гидроксигрупп замещены на ацильные остатки, наличие которых отражается с помощью тривиальных названий кислот с использованием суффикса *-оил*.



1,2-дистеароил-3-олеоил-глицерин



1-стеароил-2-олеоил-3-линолеоил-глицерин

В жирах животного происхождения в основном преобладают насыщенные кислоты, а в растительных маслах – ненасыщенные.

Жиры – нейтральные вещества, нерастворимые в воде. При добавлении эмульгаторов они способны образовывать стойкие водные эмульсии. Эмульгирующей способностью обладают белки, мыла, желчные кислоты. Жиры умеренно растворимы в спирте и хорошо растворимы во многих неполярных и малополярных органических растворителях – эфире, бензоле, бензине, ацетоне, хлороформе.

Консистенция жиров зависит от состава жирных кислот. В твердых жирах преобладают остатки насыщенных кислот. Такие жиры имеют более высокие температуры плавления и застывания. При преобладании остатков ненасыщенных кислот жир имеет жидкую консистенцию, для него характерны меньшие температуры плавления и застывания. Жидкие жиры также называют маслами.

Для характеристики состава нейтральных жиров и контроля их качества применяют *аналитические константы*, такие как йодное число, кислотное число и число омыления.

Йодное число характеризует степень ненасыщенности жиров и оценивается по массе йода (в граммах), который присоединяется к 100 г жира по месту разрыва двойных связей.

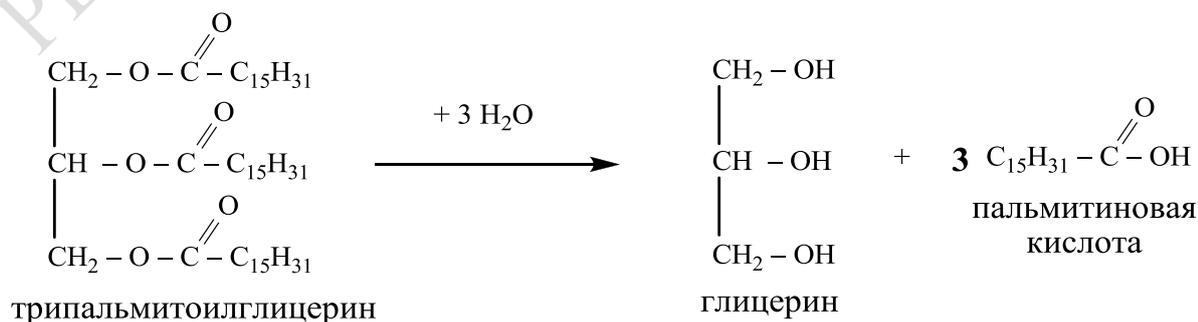
Кислотное число жира – это количество мг КОН, пошедшего на нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. В норме содержание свободных жирных кислот в жирах незначительно.

Число омыления показывает количество мг КОН, пошедшего на нейтрализацию жирных кислот после щелочного гидролиза (омыления) 1 г жира. Высокое число омыления свидетельствует о присутствии в жирах кислот с малым числом углеродных атомов.

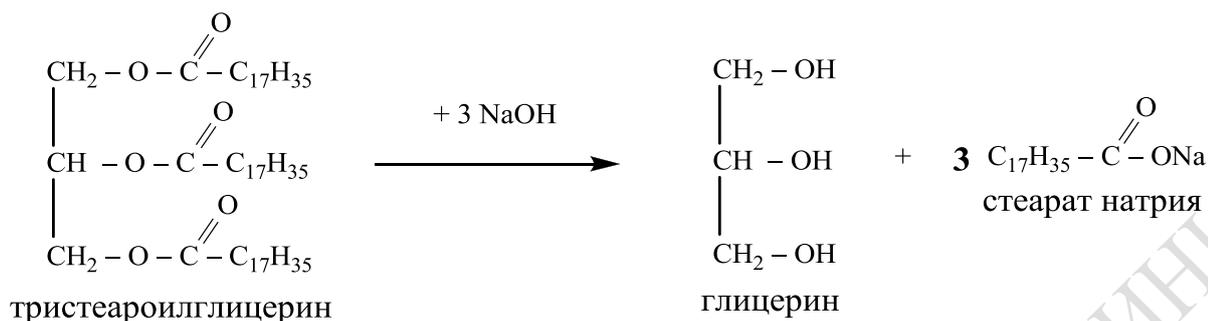
При нарушении условий хранения жиров (высокая температура, действие света, кислорода, размножение микрофлоры) кислотное число жира повышается вследствие процесса **прогоркания**. Различают гидролитический и окислительный тип прогоркания. Примером первого типа прогоркания является гидролиз триацилглицеринов сливочного масла с появлением в свободном виде масляной кислоты, которая обуславливает прогорклость масла. Данный процесс активирует бактериальная липаза. При окислительном типе прогоркания, протекающем по свободно-радикальному механизму, образуется смесь альдегидов и кислот с короткой углеродной цепью, имеющих неприятный запах. Особенно легко окисляются ТАГ, содержащие остатки полиненасыщенных кислот – линолевой и линоленовой. Образовавшиеся низкомолекулярные альдегиды придают жирам неприятный запах и вкус. К соединениям, препятствующим процессам пероксидного окисления, относятся антиоксиданты (например, токоферол и β-каротин).

Жиры подвергаются гидролизу, омылению, вступают в реакцию гидрогенизации.

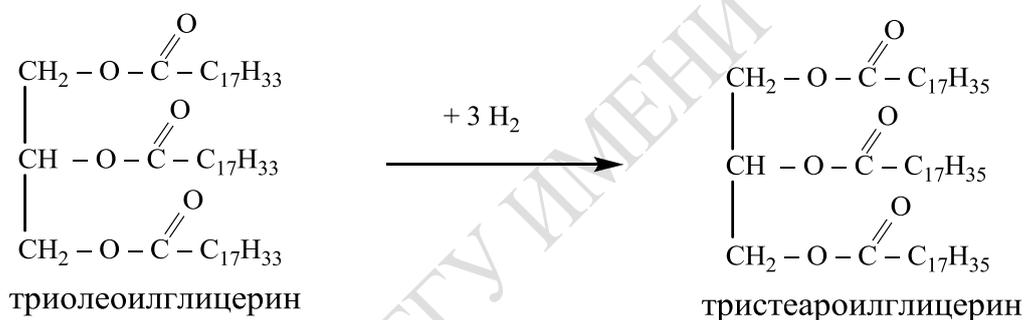
Гидролиз жиров сопровождается образованием глицерина и жирных кислот. В организме человека и животных данный процесс протекает при участии фермента липазы:



При щелочном гидролизе (*омылении*) жиров образуется глицерин и соли жирных кислот, называемые *мылами* (натриевые мыла твердые, а калиевые – жидкие).



Гидрогенизация триацилглицеринов лежит в основе превращения жидких жиров (растительных масел) в твердые жиры. Данный процесс проводят в присутствии катализаторов (Ni, Pt), при высокой температуре (160–200 °С) и давлении (0,2–1,5 МПа):

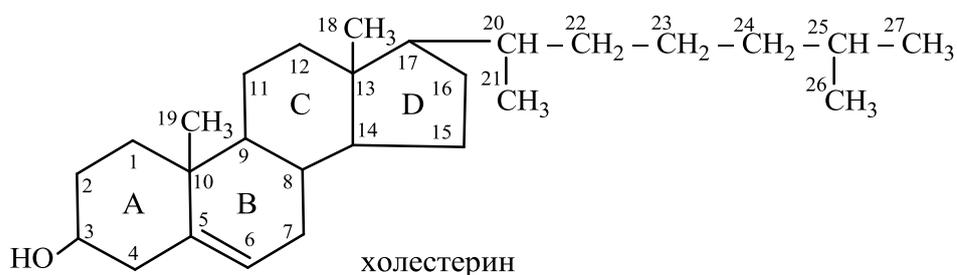


Твердые жиры, по сравнению с жидкими, менее подвержены окислению, так как содержат меньше ненасыщенных кислот.

2.3. Стероиды: строение, свойства и биологическая роль важнейших природных стероидов

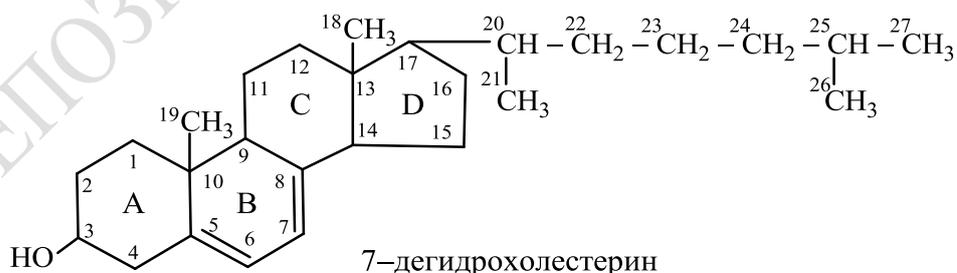
Стероиды – широко распространенные в природе соединения, составляют неомыляемую фракцию липидов. Наряду с природными стероидами известно большое количество полученных синтетически физиологически активных соединений стероидной природы. К стероидам относятся стерины (стеролы), стериды, желчные кислоты, гормоны коры надпочечников и половые гормоны. В своей структуре все стероиды содержат ядро циклопентанпергидрофенантрена.

Стерины представляют собой полициклические ненасыщенные одноатомные спирты, имеющие в 3-м положении гидроксильную группу, а в 17-м положении – боковую цепь. Важнейшим представителем стеринов является **холестерин** (*холестерол*). Его химическое название 3-гидрокси-5,6-холестен.



Холестерол находится во всех клетках организма, особенно много его в нервной ткани. Он является одним из главных компонентов плазматической мембраны и липопротеинов плазмы. Находясь в мембранах клеток, свободный холестерин вместе с фосфолипидами и белками обеспечивает избирательную проницаемость клеточной мембраны, оказывает регулирующее влияние на состояние мембраны и на активность связанных с ней ферментов. Его содержание в миелине достигает 17 %. Холестерол обеспечивает подвижность липидов и в то же время увеличивает механическую прочность бислоя. Холестерол, присутствующий в большинстве плазматических мембран эукариот, предотвращает слипание и кристаллизацию углеводородных цепей. Его роль также заключается в ингибировании фазовых переходов, связанных с изменением температуры. Таким образом, предотвращается резкое уменьшение текучести мембран, которое в противном случае имело бы место при низкой температуре. Избыток холестерина увеличивает микровязкость бислоя, понижает проницаемость мембран, что составляет основу наследственных гиперхолестеролемий, ишемической болезни сердца, атеросклероза.

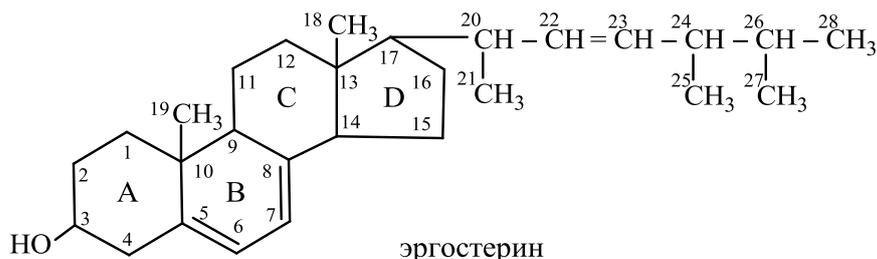
Холестерол часто находится в форме эфиров жирных кислот и служит исходным соединением для синтеза всех стероидов, функционирующих в организме. В коже обнаружен стерин 7-дегидрохолестерол, отличающийся наличием двойной связи в положении C₇-C₈. Данное соединение является предшественником витамина Д₃ –холекальциферола.



Витамины группы D участвуют в минерализации костной ткани и регуляции обмена кальция и фосфора. Их недостаток в организме проявляется рахитом и остеомалацией.

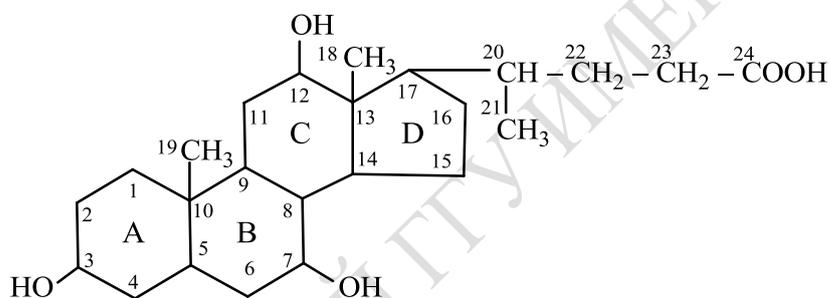
Эргостерол (*эргостерин*) содержится в растениях и дрожжах. Он важен тем, что является предшественником витамина D₂. После облучения

ультрафиолетовым светом он приобретает противорахитное действие (при раскрытии кольца В).



К другим важным производным стеролов относятся желчные кислоты, гормоны коры надпочечников, половые гормоны, витамины группы D.

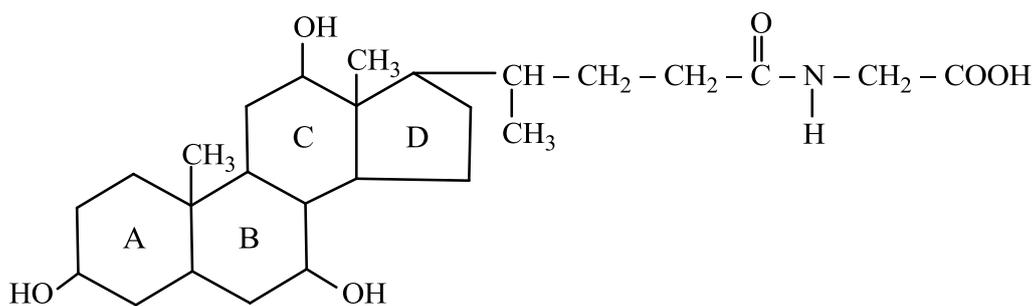
Желчные кислоты – стероиды, боковая цепь которых у C₁₇ состоит из 5 углеродных атомов, заканчиваясь карбоксильной группой. В желчи человека обнаружены четыре таких кислоты, которые являются гидрокси-производными холановой кислоты: холевая содержит гидроксогруппы у 3, 7 и 12 углеродных атомов, дезоксихолевая – у 3 и 12, хенодезоксихолевая – у 3 и 7 и литохолевая – только у C-3.



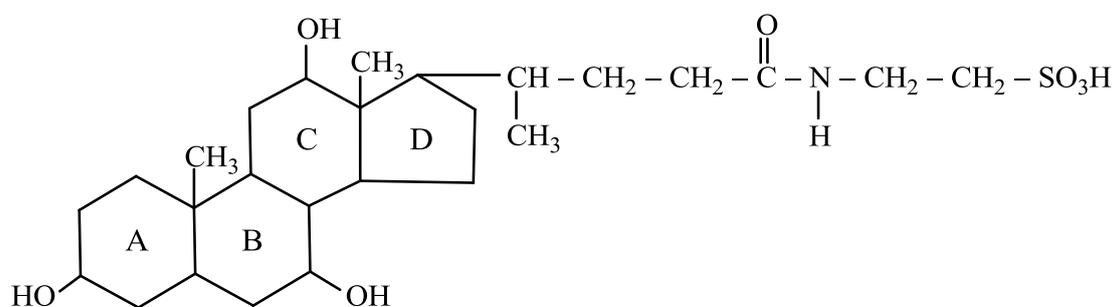
холевая кислота (3,7,12–тригидроксихолановая кислота)

В желчи эти кислоты конъюгированы с остатком глицина или таурина с образованием глико- или таурохолевых кислот.

Желчные кислоты играют важную роль в процессе переваривания и всасывания липидов: эмульгируют жиры, активируют ферменты липазы, входят в состав хиломикроннов – транспортных форм липидов.



гликохолевая кислота



таурохолевая кислота

Из всего холестерина, содержащегося в организме, лишь 20 % поступает с пищей. Остальное его количество синтезируется в организме (в основном, в печени) и используется, в том числе на синтез важнейших производных. Нарушение обмена холестерина приводит к отложению его на стенках кровеносных сосудов и, как следствие, к уменьшению эластичности их стенок (атеросклерозу). Кроме того, он может накапливаться в виде желчных камней.

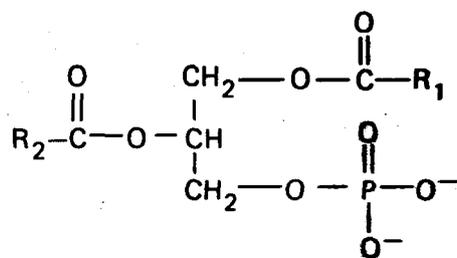
2.4. Сложные липиды: фосфолипиды и гликолипиды

К *фосфолипидам* относятся глицерофосфолипиды и сфинголипиды (сфингомиелины). Содержание фосфолипидов составляет 40–90 % общего количества мембранных липидов. Фосфолипиды обеспечивают термодинамическую стабильность и в то же время подвижность, устойчивость структуры, избирательную проницаемость мембран.

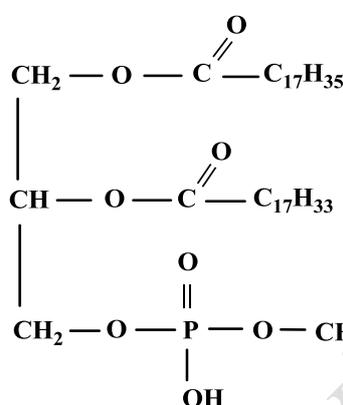
Наиболее распространенной группой фосфолипидов (ФЛ) являются *фосфатиды* или *глицерофосфолипиды* (ГФЛ). Они содержат в своем составе остаток глицерина, 2 остатка жирных кислот, остаток фосфорной кислоты и азотистый компонент (холин, этаноламин или серин и др.). В зависимости от характера азотистого компонента ГФЛ подразделяют на следующие группы: фосфатидная кислота и фосфатидилглицеролы, фосфатидилхолины (лецитины), фосфатидилэтанолламины (кефалины), фосфатидинозитолы, фосфатидилсерины, лизофосфолипиды, плазмалогены.

Фосфатиды являются структурными компонентами клеточных мембран. Молекула фосфатида содержит гидрофильную (остаток глицерина, фосфорной кислоты, азотистый компонент) и гидрофобную (радикалы жирных кислот) части. Гидрофильная часть находится снаружи липидного бислоя клеточной мембраны, а гидрофобная – внутри.

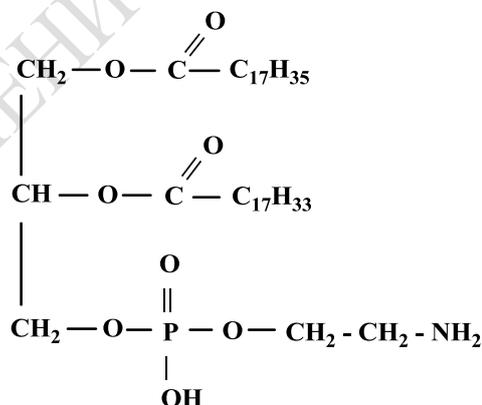
Фосфатидная кислота является важным промежуточным соединением в ходе синтеза триацилглицеролов и фосфолипидов, но в тканях содержится в незначительных количествах.



Фосфатидилхолины (лецитины) содержат глицерол и жирные кислоты, фосфорную кислоту и холин. Лецитины широко представлены в клетках различных тканей, составляют около 50 % от всех глицерофосфолипидов. Большинство фосфолипидов содержит насыщенный ацильный радикал в положении С₁ и ненасыщенный радикал в положении С₂. Они выполняют как метаболические, так и структурные функции в мембранах. Их выделяют из яичного желтка, сои, подсолнечника (осадок масла), головного мозга КРС. Они характеризуются высоким мицеллообразованием в водных и неполярных средах и регулируют проницаемость клеточных мембран.



фосфатидилхолин



фосфатидилэтанолламин

Фосфатидилэтанолламин (кефалины) составляют до 20 % суммы фосфолипидов в тканях млекопитающих. Кефалины отличаются от лецитинов только тем, что у них холин заменен этанолламином.

Фосфатидилсерины. В тканях находится также родственный кефалину фосфолипид, содержащий вместо этанолламина остаток серина. Его содержание составляет до 15 % суммы фосфолипидов. Кроме того, были выделены фосфолипиды, содержащие остаток треонина.

Фосфолипиды вместе с гликолипидами входят в состав осадка нерафинированных растительных масел и необходимы для полноценного питания.

Фосфатидилинозитолы. Инозитол представлен одним из стереоизомеров – миоинозитолом. Фосфатидилинозитол-4, 5-бисфосфат является важным компонентом фосфолипидов, входящих в состав клеточных мембран; при стимуляции соответствующим гормоном он расщепляется

на диацилглицерол и инозитолтрифосфат – оба этих соединения действуют как внутриклеточные, или вторые посредники гормонов.

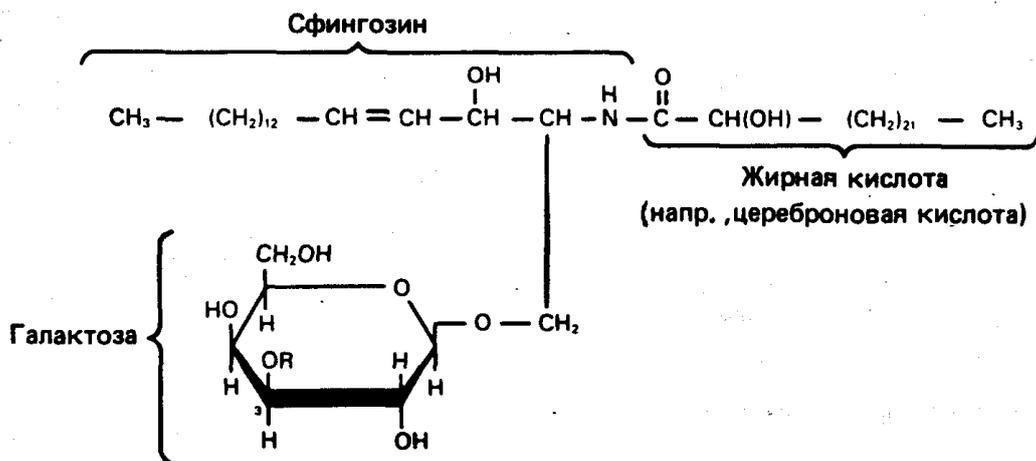
Лизофосфолипиды. Эту группу соединений образуют фосфоацилглицеролы, содержащие только один ацильный радикал. Примером служит лизолецитин, играющий важную роль в метаболизме фосфолипидов.

Плазмалогены. На долю этих соединений приходится до 10 % фосфолипидов мозга и мышечной ткани. В структурном отношении они родственны фосфатидилэтаноламину, но имеют при атоме углерода C_1 простую эфирную связь, а не сложноэфирную, как большинство других ацилглицеролов. Алкильным радикалом в плазмалогенах обычно является ненасыщенный спирт.

Представителями фосфолипидов являются также **сфингофосфолипиды**. Среди данной группы соединений наиболее распространены **сфингомиелины**, находящиеся в мембранах клеток нервной ткани. Они также обнаружены в тканях печени, почек и других органах. При гидролизе сфингомиелинов образуются жирная кислота, фосфорная кислота, холин и сложный аминспирт сфингозин. Молекула сфингомиелина также имеет гидрофильную (холин, фосфорная кислота) и гидрофобную части (радикал жирной кислоты и сфингозина). Соединение сфингозина с жирной кислотой получило название **церамид**, он обнаружен в составе гликолипидов.

Гликолипиды широко представлены в тканях, особенно в нервной, где они локализованы преимущественно на наружной поверхности плазматической мембраны. Главной формой гликолипидов в животных тканях являются **гликосфинголипиды**. Они содержат церамид, моно- или олигосахаридные компоненты вместо обычных для многих мембранных липидов фосфатов. Гликолипиды делят на цереброзиды, сульфатиды и ганглиозиды.

Простейшими соединениями этой группы являются **цереброзиды**. В состав цереброзидов входит неопредельный двухатомный аминспирт сфингозин, остаток жирной кислоты (например, лигноцериновой или цереброновой кислоты) и углеводный компонент – β -D-галактоза (реже β -D-глюкоза), в зависимости от которого цереброзиды делят на **галактозилцерамиды** и **глюкозилцерамиды**. Галактозилцерамид – главный гликосфинголипид мозга и других нервных тканей, но в небольших количествах он встречается и во многих других тканях. При сульфировании галактозы галактозилцерамид может превращаться в **сульфогалактозилцерамид** (классический сульфатид), который в больших количествах ее держится в миелине. В тканях, отличных от нервной, преобладают, главным образом, глюкозилцерамиды.



Цереброзид

Цереброзиды являются нейтральными соединениями, сульфатиды имеют ярко выраженный кислый характер.

Более сложными гликоосфинголипидами являются **ганглиозиды**, образующиеся из глюкозилцерамида. В их состав кроме сфингозина входит олигосахаридный фрагмент, содержащий остатки β -D-глюкозы и β -D-галактозы, производных аминсахаров (N-ацетил- β -D-галактозамина или N-ацетил- β -D-глюкозамина), а также один или несколько остатков N-ацетилнейраминовой кислоты, относящейся к сиаловым кислотам. Ганглиозиды входят в состав мембран клеток нервной ткани, эритроцитов, гепатоцитов, клеток селезенки и других органов. Они, по-видимому, выполняют рецепторные и другие функции, участвуют в осуществлении межклеточных контактов.

Тестовый контроль

Ответьте на вопросы и дополните утверждения, выбрав вариант (-ы) из предложенных:

1. *Липиды в комплексе с белками входят в состав...*

- 1) синтетазы высших жирных кислот;
- 2) рибонуклеопротеидных комплексов;
- 3) мультиферментных комплексов;
- 4) биомембран клетки.

2. *При окислении 1 г жира выделяется энергия в количестве (кДж)...*

- | | |
|----------|-----------|
| 1) 16,9; | 3) 220,0; |
| 2) 39,0; | 4) 75,0. |

3. *Мононенасыщенной жирной кислотой является...*

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1) линолевая; | 3) стеариновая; |
| 2) олеиновая; | 4) линоленовая. |

4. *Каким свойством **не обладают** природные высшие жирные кислоты?*

- 1) являются монокарбонными;
- 2) содержат четное число углеродных атомов;
- 3) двойную связь обычно содержит между 9 и 10 атомами углерода;
- 4) ненасыщенные кислоты имеют транс-конфигурацию.

5. *Ацилглицеролы относятся к группе...*

- 1) глицерофосфолипидов;
- 2) восков;
- 3) нейтральных липидов;
- 4) гликолипидов.

6. *Йодное число является показателем...*

- 1) качества природного жира;
- 2) содержания свободных жирных кислот;
- 3) эстерифицированных жирных кислот;
- 4) содержания в жире ненасыщенных жирных кислот.

7. *Какой из указанных показателей характеризует степень ненасыщенности жирных кислот?*

- 1) эфирное число;
- 2) йодное число;
- 3) число омыления;
- 4) кислотное число.

8. *Какая реакция используется для обнаружения глицерола в составе нейтральных жиров?*

- 1) гидрогенизация;
- 2) акролеиновая проба;
- 3) гидролитическое расщепление;
- 4) взаимодействие с CdCl_2 .

9. *Какой процесс называется омылением жиров?*

- 1) ферментативный гидролиз;
- 2) щелочной гидролиз;
- 3) гидрогенизация;
- 4) эмульгирование жиров.

10. *Стероиды являются производными ...*

- 1) фенантрена;
- 2) циклопентана;
- 3) циклопентанпергидрофенатрена;
- 4) протопорфирина.

11. *Сложные липиды наряду с остатками многоатомных спиртов и высших жирных кислот содержат...*

- 1) полиизопреноиды;
- 2) пептиды;
- 3) азотсодержащие соединения, фосфорную кислоту;
- 4) полициклические спирты.

12. Сфингофосфолипиды и гликолипиды в качестве общего компонента содержат...

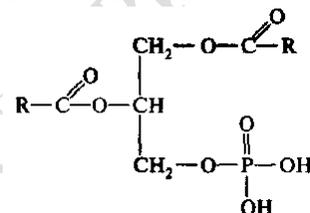
- 1) глицерол;
- 2) сфингозин;
- 3) фосфорную кислоту;
- 4) углевод.

13. Наибольшее количество сфинголипидов содержится в мембранах клеток...

- 1) жировой ткани;
- 2) селезенки;
- 3) нервной ткани;
- 4) легких.

14. Представленный на рисунке глицерофосфолипид является...

- 1) фосфатидилглицеролом;
- 2) фосфатидной кислотой;
- 3) ацетальфосфатидом;
- 4) фосфатидилинозитолом.

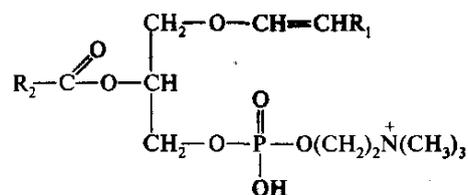


15. Олигосахариды и аминсахара входят в состав...

- 1) цереброзидов;
- 2) стероидов;
- 3) кардиолипинов;
- 4) ганглиозидов.

16. Представленное на рисунке вещество является...

- 1) фосфатидилэтаноломином;
- 2) фосфатидальхолином;
- 3) фосфатидилсерином;
- 4) фосфатидилхолином.



17. Регуляторную функцию выполняют...

- 1) фосфолипиды;
- 2) простагландины;
- 3) сфинголипиды;
- 4) терпены.

18. Основными компонентами липидов являются...

- 1) альдегиды и аминокислоты;
- 2) спирты и аминокислоты;
- 3) спирты и жирные кислоты;
- 4) альдегиды и жирные кислоты.

19. Глицерин в своем составе содержит следующие вещества...

- 1) воска;
- 2) триглицериды;
- 3) стериды;
- 4) гликопротеиды.

20. Гормонами, имеющими липидную природу являются...

- 1) кортикостероиды;
- 2) катехоламины;
- 3) гормоны поджелудочной железы;
- 4) гормоны щитовидной железы.

Лабораторная работа «Изучение свойств липидов»

Цель работы: изучить состав и физико-химические свойства отдельных групп липидов.

Опыт 1. Растворимость жиров

Ход работы. Готовят два ряда пробирок (по пять в каждом). В пробирки первого ряда вносят по 5 капель растительного масла (подсолнечного, хлопкового, льняного), в пробирки второго ряда – по кусочку (со спичечную головку) твёрдого жира (например, говяжьего). В первые пробирки каждого ряда вносят по 2 мл дистиллированной воды, во вторые – столько же бензола (толуола), в третьи – диэтилового эфира, в четвёртые – спирта, в пятые – ацетона. **Внимание! Опыт выполняется в вытяжном шкафу.**

Все пробирки взбалтывают и наблюдают растворимость жиров в различных растворителях. Пробирки со спиртом рекомендуется подогреть на водяной бане. Фиксируют результаты наблюдений.

Опыт 2. Эмульгирование жира

Ход работы. В 5 пробирок наливают по 20 капель следующих растворов: в первую – дистиллированной воды, во вторую – разведённой вдвое желчи, в третью – 1 % раствора яичного белка, в четвертую – 1 % раствора мыла, в пятую – 1 % раствора карбоната натрия. В каждую пробирку добавляют по 2–3 капли растительного масла и тщательно взбалтывают.

При сильном взбалтывании с водой жиры дают эмульсии, которые быстро расслаиваются. Получение стойких эмульсий обеспечивают эмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ): белки, соли желчных кислот, мыла.

Образование эмульсии обусловлено тем, что в поверхностный водный слой, окружающий жировые капли, устремляются поверхностно-активные частицы белка, мыла, желчных кислот (гликохолевой, холевой, гликодезоксихолевой, таурохолевой тауродезооксехолевой), которые обволакивают капельки жира и препятствуют их слиянию.

Эмульгирование жира содой обусловлено образованием мыла в результате взаимодействия карбоната натрия с присутствующими в жире свободными жирными кислотами.

Опыт 3. Гидролиз жира и открытие в гидролизате его составных частей

Гидролиз жира. В широкую пробирку налейте 20 капель подсолнечного масла и 2–3 мл спиртового раствора гидроксида калия. Пробирку поместите в кипящую баню на 15–20 мин до образования однородного раствора. Напишите уравнение реакции гидролиза триглицерида.

К гидролизату мерным цилиндром прилейте 6–8 мл воды, взболтайте и используйте для открытия глицерина и жирных кислот.

При щелочном гидролизе образуются не свободные жирные кислоты, а их соли (мыла), поэтому щелочной гидролиз носит название омыления.

Открытие глицерина. В чистую пробирку налейте 2–3 мл разбавленного гидролизата, добавьте равный объем 10 % раствора щелочи в 2–3 капли 2 % раствора сернокислой меди. Смешайте. Наблюдайте появление характерного для глицерата меди окрашивания раствора. Напишите соответствующее уравнение реакции.

Открытие жирных кислот. Оставшийся гидролизат разлейте в две пробирки. В первую пробирку прибавьте равное количество 10 % раствора серной кислоты и поместите её в кипящую водяную баню до образования на поверхности раствора жидкого слоя жирных кислот.

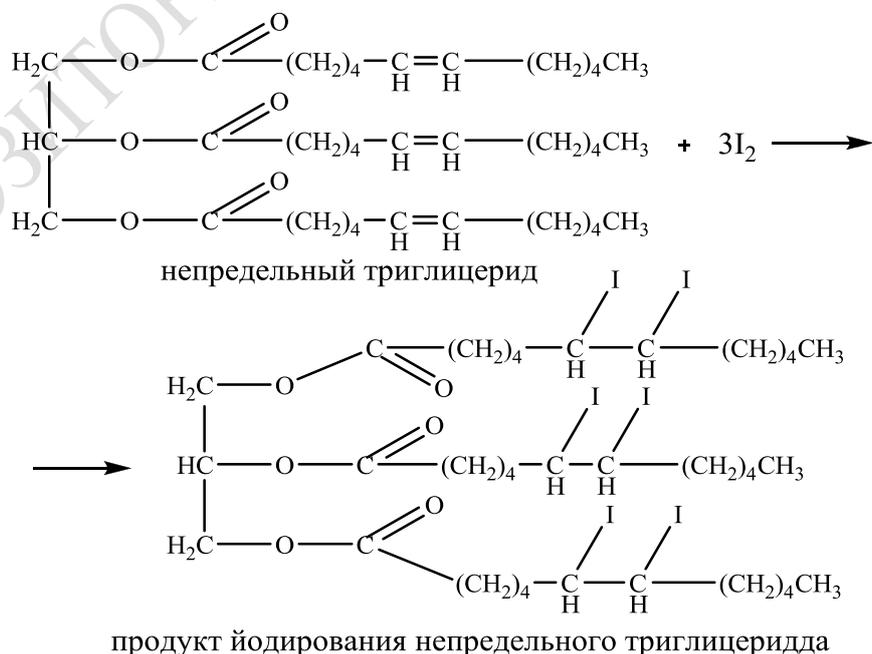


На этой реакции основано открытие в гидролизате жирных кислот.

Во вторую пробирку пипеткой прибавьте 5–6 капель 10 % раствора хлористого кальция. Встряхните. Наблюдайте появление осадка нерастворимого кальциевого мыла. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Открытие непредельных кислот в жире

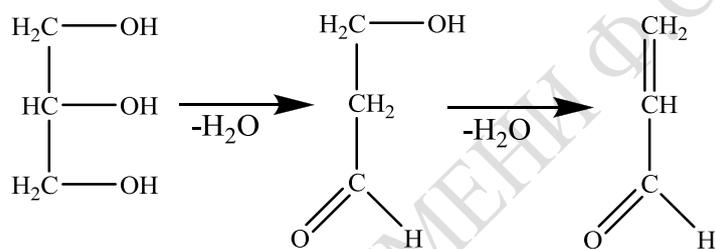
Глицериды, содержащие остатки непредельных жирных кислот, легко вступают в реакции присоединения водорода, галогенов и галогеноводородов по месту разрыва двойных связей. Реакции присоединения йода используются для обнаружения остатков непредельных жирных кислот в составе различных жиров. Степень непредельности жиров характеризуется «йодным числом».



Ход работы. В три пробирки налейте по 2–3 мл дистиллированной воды и 5–6 капель раствора йода в йодистом калии. В первую пробирку прибавьте 1 мл 1 % раствора крахмала. Изменение окраски говорит о том, что крахмал может служить реактивом на присутствие в растворе йода. Во вторую пробирку пипеткой прибавьте 10–12 капель подсолнечного масла, в третью – 0,5 г сала. Обе пробирки встряхивайте в течение 3–5 мин, затем прилейте в каждую по 1 мл 1 % раствора крахмала. Обратите внимание на различие в окраске растворов в пробирках. Дайте пояснения и напишите соответствующие уравнения реакции.

Опыт 5. Обнаружение глицерина в жирах

При нагревании жира с водоотнимающими веществами (серной кислотой или гидросульфатом калия) появляются сильно раздражающие едкие пары акролеина (акрилового альдегида), образующегося из глицерина:



Ход работы. В сухую пробирку вносят 2–3 капли растительного масла (или кусочек животного жира), прибавляют пятикратное количество безводного гидросульфата калия (натрия) и **осторожно!** (в вытяжном шкафу) нагревают. Появляются белые пары акролеина, обладающего резким запахом (пригоревшего сала). Присутствие акрилового альдегида можно доказать, поднеся к отверстию пробирки бумажку, смоченную в аммиачном растворе оксида серебра или растворе фуксинсернистой кислоты. Повторяют реакцию с воском – акролеин не образуется, так как глицерин не входит в состав восков.

Опыт 6. Выделение лецитина из яичного желтка

Характерными представителями фосфатидов являются лецитины и кефалины. У лецитинов фосфорная кислота связана эфирной связью с холином. Лецитины хорошо растворимы в органических растворителях, кроме ацетона, а в воде образуют эмульсию. На этих свойствах основан метод обнаружения лецитинов в растворе.

Ход работы. Яичный желток в количестве 0,5–1 г помешают в пробирку, добавляют 3–5 мл кипящего спирта и тщательно перемешивают стеклянной палочкой 5–10 мин. По окончании извлечения лецитина содержимое пробирки фильтруют (в сухую пробирку). С фильтратом проводят реакции на лецитин.

Литература

1. Березов, Т. Т. Биологическая химия / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин. – М. : Медицина, 1990. – 543 с.
2. Гидранович, В. И. Биохимия : учебное пособие / В. И. Гидранович, А. В. Гидранович. – Минск : ТетраСистемс, 2010. – 528 с.
3. Комов, И. П. Биологическая химия / И. П. Комов. – М. : Мир, 2005. – 532 с.
4. Биохимия человека / Р. Мари [и др.]. – М. : Мир, 1993. – 573 с.
5. Филиппович, Ю. Б. Основы биохимии / Ю. Б. Филиппович – М. : Агар, 1999. – 505 с.

Производственно-практическое издание

Дроздова Наталья Ивановна

**СТАТИЧЕСКАЯ БИОХИМИЯ:
УГЛЕВОДЫ, ЛИПИДЫ**

Практическое пособие

Редактор *В. И. Шкредова*
Корректор *В. В. Калугина*

Подписано в печать 09.01.2019. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 2,8.
Уч.-изд. л. 3,1. Тираж 25 экз. Заказ 5.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1452 от 17.04.2017.
Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013.
Ул. Советская, 104, 246019, Гомель.