



СТРУКТУРА І ФУНКЦІЇ ЛІПІДІВ

Виконала
Волохатюк Анастасія

ГОЛОВНІ ФУНКЦІЇ ЛІПІДІВ

1. **Енергетична** - окислення 1 г жиру дає 39,1 кДж.
2. **Пластична** - ліпіди у вигляді ліпопротеїнів і гліколіпідів складають основу мембранних структур клітин.
3. **Механічний захист** - ліпіди утворюють жирові капсули деяких внутрішніх органів.
4. **Термоізолююча** - підшкірний жир відіграє роль термоізолятора.
5. **Електроізолююча** – мієлінові оболонки нервових клітин.
6. **Джерело ендогенної води** - окислення 100 г жиру дає 106-108 г води.
7. **Регуляторна** - ліпіди і їх похідні утворюють велику групу регуляторів - статеві гормони, кортикостероїди, простагландини.
8. **Вітамінна** - жири є розчинником і носієм вітамінів А, D, К і Е і

КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ

Біологічна класифікація. Ліпіди поділяють на *резервні* і *структурні*. Резервні ліпіди (переважно тригліцериди) накопичуються в жирових депо, складають 10-15% маси тіла і є джерелом енергії. Структурні ліпіди входять до складу мембран.

Фізико-хімічна класифікація. Ліпіди поділяють на *нейтральні*, або *неполярні*, що не мають заряду, і *полярні*, які мають полярні групи, як фосфоліпіди, жирні кислоти.

Структурна класифікація - ґрунтується на хімічній будові ліпідів. Відповідно до неї ліпіди поділяються на три великі групи: *прості*, *складні* та *похідні ліпідів*.

I. Попередники і похідні ліпідів: жирні кислоти, гліцерол, стероїди, кетонові тіла, жиророзчинні вітаміни і гормони.

II. Прості ліпіди:

- 1. Нейтральні жири ;*
- 2. Стерини та стериди;*
- 3. Воски.*

III. Складні ліпіди:

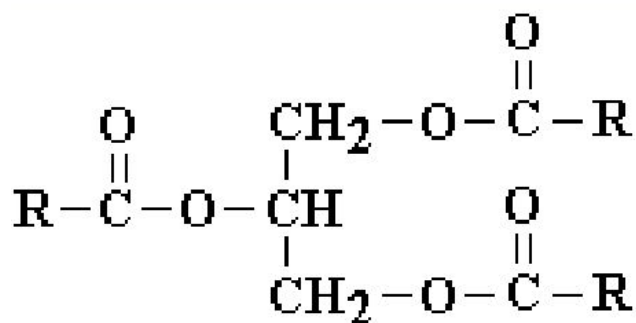
- 1. Фосфоліпіди: а) гліцерофосфоліпіди ;б) сфінголіпіди.*
- 2. Гліколіпіди (цереброзиди, гангліозиди, сульфатиди).*

ЖИРНІ КИСЛОТИ

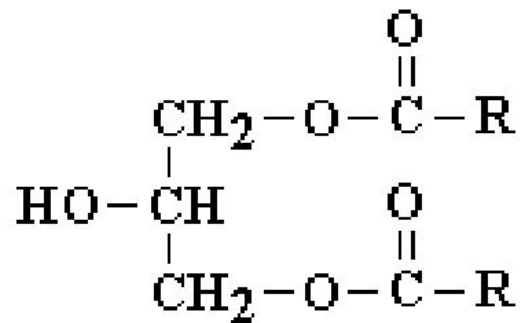
1. Насичені - $\text{C}_{37}\text{H}_{75}\text{COOH}$ або C_{40} – масляна (бутанова),
 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, або C_{160} - пальмітинова,
 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, або C_{180} - стеаринова
2. Моноєнові - $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ або C_{181} - олеїнова
3. Полієнові (містять від 2 до 6 подвійних зв'язків):
 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, або C_{182} – лінолева;
 $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, або C_{183} – ліноленова;
 $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$, або C_{204} – арахідонова;
 $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$, або C_{205} – ейкозапентаєнова;
 $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{COOH}$, або C_{226} – докозагексаєнова

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

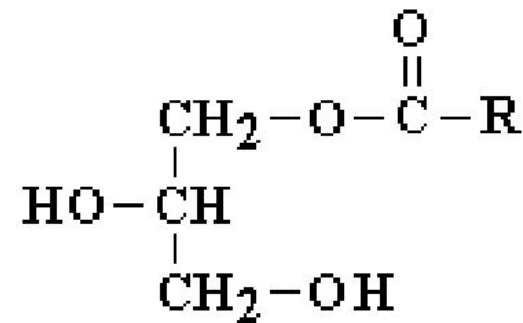
1. *Нейтральні жири, або гліцериди* (ацилгліцерини) - складні ефіри трьохатомного спирту гліцерину та вищих жирних карбонових кислот



Триацылгліцерол
(Тригліцерид)



Диацылгліцерол
(Дигліцерид)

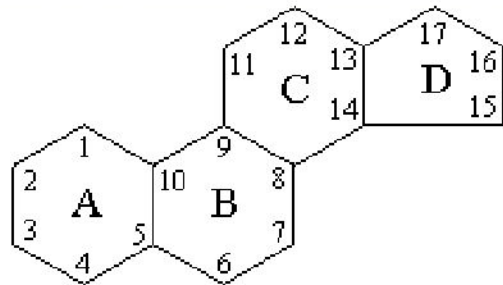
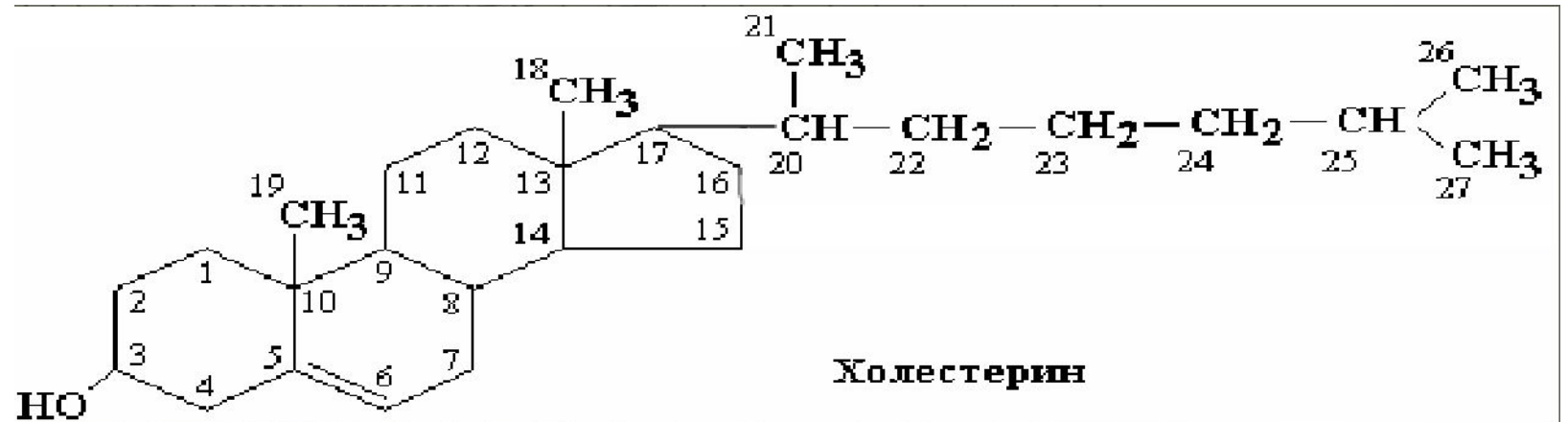


Моноацылгліцерол
(Моногліцерид)

2. Стерини і стериди.

Стерини - одноатомні циклічні спирти – 3-гідроксипохідні стерану (циклопентанпергідрофенатрену).

Стериди - складні ефіри стеринів і вищих жирних кислот.



Циклопентанпергідрофенантрен (стеран)

3. *Воски* - складні ефіри вищих одноатомних спиртів і вищих жирних кислот.

Ланолін – жир шерсті вівці – жирнокислотні ефіри ланостерину і агностерину.

Спермацет - цетилпальмітат – входить до складу спермацетого масла.

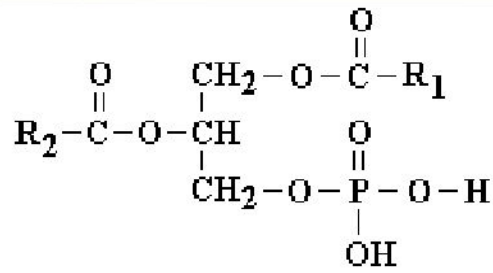
Бджолиний віск - мірицилпальмітат - $C_{30}H_{61}-O-CO-C_{15}H_{31}$.

Складні ліпіди - це також ефіри вищих жирних кислот і спиртів, але мають у своїй структурі ще залишки вуглеводів, фосфорної кислоти, амінокислоти та інше.

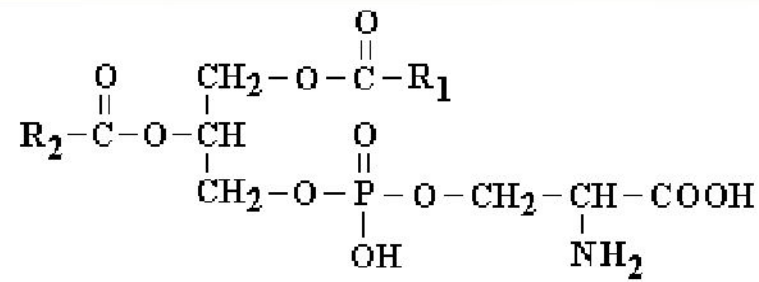
1. *Фосфоліпіди.*

Фосфоліпіди поділяються на гліцерофосфоліпіди та сфінгофосфоліпіди.

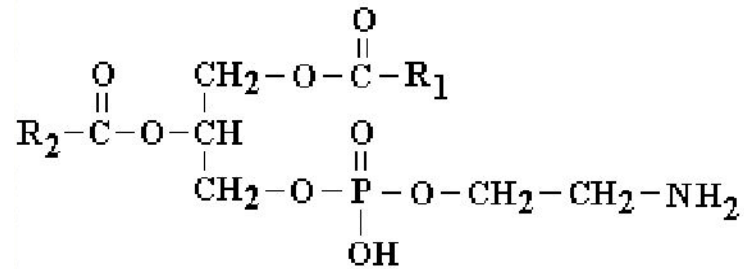
Гліцерофосфоліпіди (фосфогліцериди) - складні ефіри гліцеролу та вищих жирних кислот; є похідними фосфатидної кислоти, естерифікованої аміноспиртами: холіном (фосфатидилхоліни або лецитини), етаноламіном (фосфатидилетаноламіни, або кефаліни), серином, інозитолом.



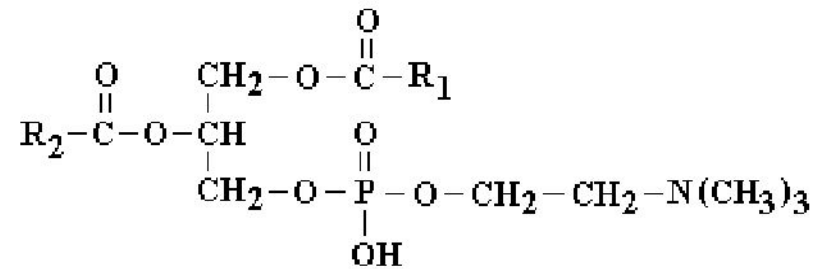
Фосфатидна кислота



Фосфатидилсерін



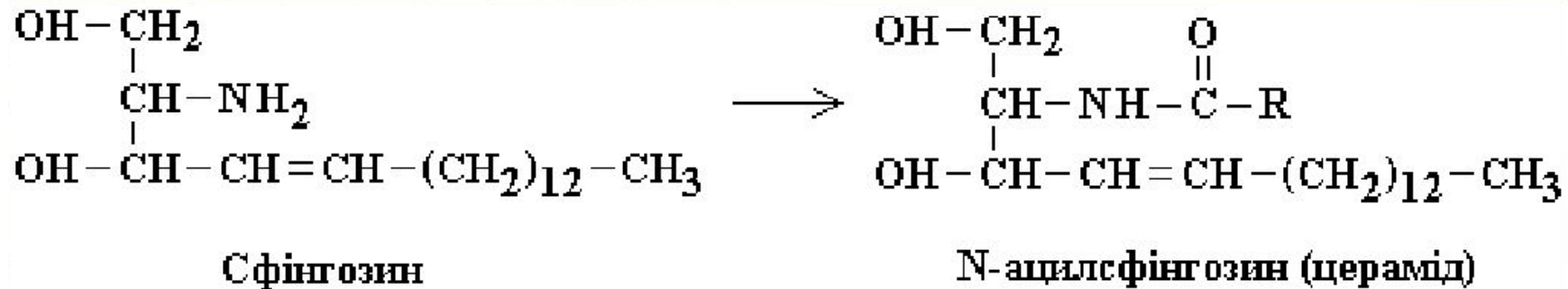
Фосфатидилетаноламін



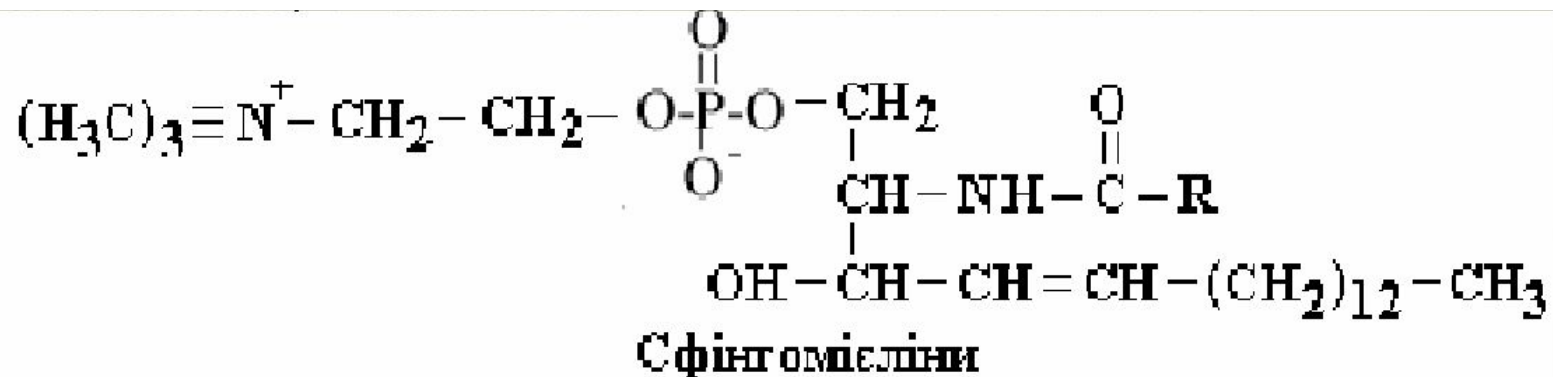
Фосфатидилхолін

Ацетальфосфати, або плазмалогени, близькі до фосфогліцеридів, але замість жирної кислоти (наприклад, пальмітинової) містять її альдегід.

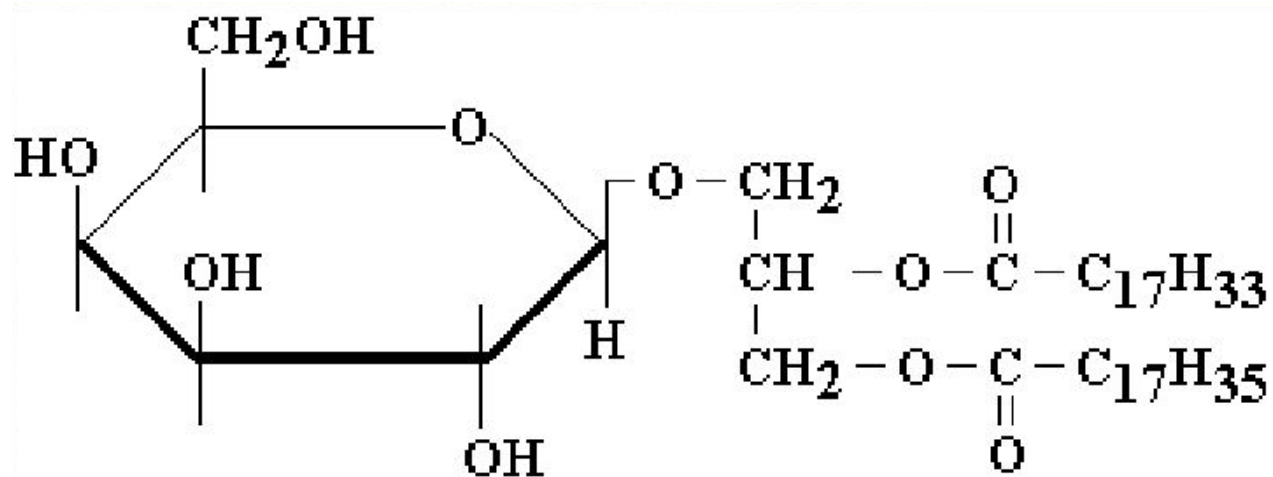
Сфінгофосфоліпіди - жирнокислотні ефіри багатоатомного аміноспирту сфінгозину. N-ацильні похідні сфінгозину та жирних кислот мають назву цераміди.



Сфінгофосфоліпіди - це фосфорні ефіри церамідів та аміноспиртів - холіну, етаноламіну, серину. В нервовій тканині людини та вищих тварин присутні сфінгомієліни:



2. *Гліколіпіди* - складні ефіри вищих жирних кислот та гліцеролу (глікозилгліцероли) або сфінгозину (глікосфінголіпіди), що містять вуглеводний компонент (глюкозу, галактозу та їх похідні або олігосахаридну групу).



Глікозилгліцерил (Моногалактозилдіацилгліцерил)

Глікосфінголіпіди - ефіри N-ацилсфінгозинів

(церамідів). Входять до складу мембран, їх багато в нервовій тканині. Залежно від вуглеводу поділяють на кілька класів:

цереброзиди, гангліозиди, сульфатиди та глобозиди

а) цереброзиди - моногексозиди церамідів; поширеними є галакто- та глюкоцереброзиди. Порушення обміну галактоцереброзидів (аномальне накопичення в мозку) спостерігається при хворобі Гоше, яка супроводжується

важкими нервовими порушеннями



б) сульфатиди - сульфатовані похідні цереброзидів, найбільш поширеним представником є 3'-сульфогалактоцереброзид;

в) глобозиди - олігосахаридні похідні (олігогексозиди) керамідів, містять у своєму складі галактозу, глюкозу або N-ацетилгалактозамін;

г) гангліозиди – крім перерахованих вище вуглеводів, містять залишки нейрамінової або сілової кислот. Найбільший їх вміст у мембранах гангліонарних нейронів.

Хімічний склад та будова мембран

Згідно сучасної рідинно-мозаїчної моделі Сінгера-Ніколсона, основа мембрани - полярний ліпідний бішар, в який занурені білкові молекули.

Ліпіди мембран - це *фосфоліпіди (переважно фосфогліцероліпіди)*

гліколіпіди, стерини. Головна риса цих ліпідів – їх полярність:

“полярна“ голівка – фосфатний залишок, азотисті сполуки, вуглеводи;

гідрофобний “хвіст” – радикали жирних кислот. Ця

Особливість структури фосфоліпідів і покладена в основу

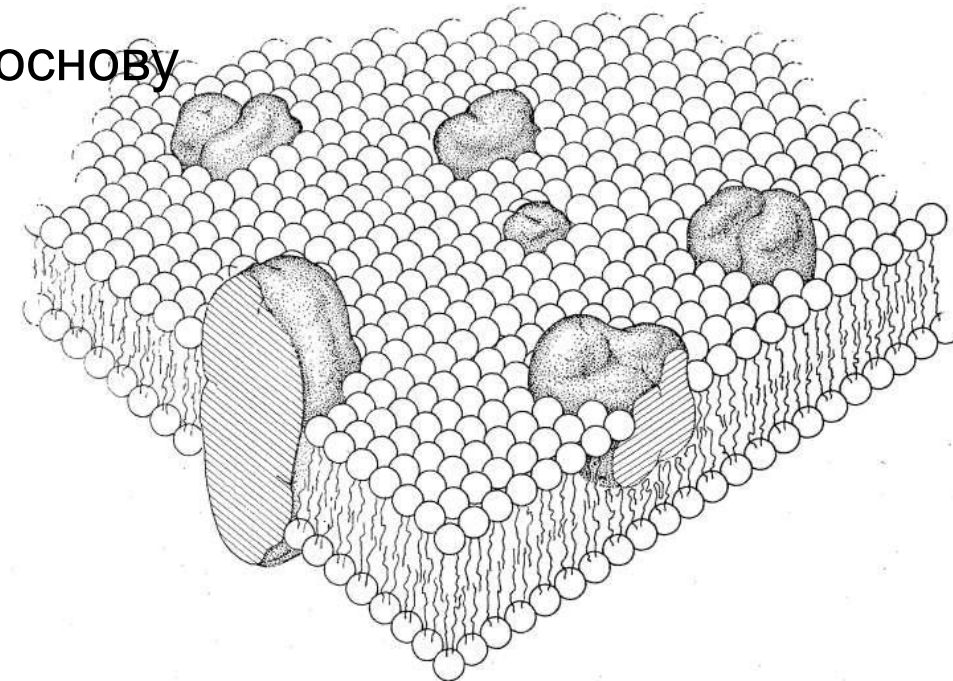
будови бішару.

Мембранні білки:

а) поверхневі білки;

б) частково занурені(напівінтегральні);

в) внутрішні (інтегральні) білки.



БІОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕМБРАН

Плинність та в'язкість ліпідної фази визначаються співвідношенням між ненасиченими та насиченими жирними кислотами ліпідів мембран та рухливістю вуглеводневих хвостів жирних кислот та сфінгозину. Холестерин стабілізує мембрану, ущільнюючи ліпідний бішар.

Латеральна дифузія – переміщення ліпідів вздовж ліпідного шару, паралельно поверхні мембран. Можливий перехід з одного моношару в інший. Для білків характерні переміщення лише в межах одного бішару.

Асиметрія мембран - неоднорідність зовнішньої та внутрішньої поверхні мембрани, що обумовлене їх різною функціональною спеціалізацією. Так, на зовнішній поверхні розташовані рецептори для гормонів, на внутрішній – цитозольні ферменти та компоненти цитоскелету. Фосфатидилхолін переважає в зовнішній частині бішару, фосфатидилсерін і фосфатидилетаноламін – у внутрішній. Вуглеводні компоненти на зовнішній стороні мембрани (глікокалікс).

ФУНКЦІЇ МЕМБРАН

1. **Бар'єрна** – мембрана відмежовує клітину від навколишнього середовища та розділяє клітину на окремі компартменти.
2. **Вибіркова проникність і транспорт** – регулює потік іонів і субстратів в клітину і з клітини.
3. **Рецепторна** – рецептор – це генетично детермінований білок, який специфічно розпізнає свій ліганд (гормон, нейромедіатор тощо).
4. **Антигенна** – деякі білки виконують роль антигенів, які зумовлюють приналежність клітин до відповідного генотипу і унікальність індивідумів.
5. **Ферментативна**: електронотранспортні ланцюги у мембранах мітохондрій та ендоплазматичного ретикулума.
6. **Функція міжклітинних контактів.**

Спеціалізовані функції: а) фоторецепція; б) виникнення електричного імпульсу; в) енергосупряжуюча в мітохондріях; г) синаптична передача; д) функції рухливості клітин, тощо.

ТРАНСМЕМБРАННИЙ ПЕРЕНОС РЕЧОВИН

1. Проста дифузія – транспорт речовин за градієнтом концентрації (вода, кисень, вуглекислий газ, сечовина, тощо).

2. Пасивний транспорт – за градієнтом концентрації без витрат енергії але за допомогою спеціальних пристроїв . Є полегшена та обмінна дифузія.

Полегшена дифузія : а) за допомогою **білків-переносників** – транслоказ, пермеаз; б) **іонних каналів**, наприклад, мембран нервових і м'язових клітин для K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ; в) **іонофорів** – антибіотик валіноміцин переносить K^+ через мембрани мітохондрій.

Обмінна дифузія здійснюється за антипортним механізмом, одна речовина обмінюється на іншу, рухаючись за градієнтом концентрації (Na^+ на K^+).

3) активний транспорт – перенос речовин проти градієнта концентрації з витратою енергії. Є первинний і вторинний транспорт.

Під час *первинного* енергія витрачається при безпосередньому переносі речовин крізь мембрану. Так функціонують АТФ-ази (іонні насоси), наприклад, Na^+ , K^+ -АТФ-аза, яка перекачує Na^+ з клітини, а K^+ – всередину клітин, Ca^{2+} -АТФ-аза, яка транспортує Ca^{2+} в його депо.

Вторинний активний транспорт буває **симпортним** і **антипортним**.

Симпорт – це транспорт однієї речовини за градієнтом концентрації іншої: наприклад, всмоктування глюкози і амінокислот в кишечнику за рахунок градієнту Na^+ . Антипорт – це транспорт однієї речовини проти градієнту концентрації іншої.

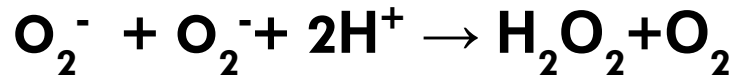
4. Ендоцитоз та екзоцитоз - перенос макромолекул через мембрани разом з частиною плазматичної мембрани (при ендоцитозі - в середину клітини, при екзоцитозі – назовні). Розрізняють: фагоцитоз – захоплення і поглинання великих частинок та піноцитоз – поглинання крапель рідин.

БІОЛОГІЧНА РОЛЬ АКТИВНИХ МОЛЕКУЛ ТА ВІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

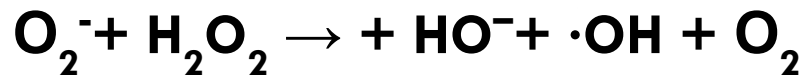
Супероксидний радикал O_2^- утворюється в ксантинооксидазній, NADPH-редуктазній реакціях; при взаємодії O_2 з іонами металів (Fe^{2+}) і в дихальному ланцюгу мітохондрій.



Супероксидний радикал неферментативно і за участю супероксиддисмутази (СОД) перетворюється на пероксид водню:



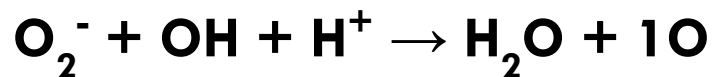
Пероксид водню взаємодіє з супероксидом з утворенням гідроксильного радикалу:



Гідроксильний радикал може утворюватись в реакції Фентона:

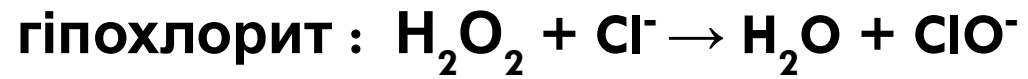


Синглетний кисень 1O_2 (обидва електрони на зовнішній орбіталі мають різноспрямовані спіни) утворюється в реакції між супероксидними та гідроксильними радикалами:

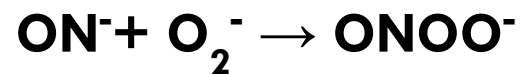


Оксид азоту NO утворюється з аргініну під впливом відповідної синтетази в багатостадійному процесі, що включає перенос 5 електронів і потребує ФМН, ФАД, NADPH тетрагідробіоптерин, гем, кальмодулін, глутатіон, аргінін, кисень .

Мієлопероксидаза фагоцитів в реакції H₂O₂ з хлорид-аніоном утворює

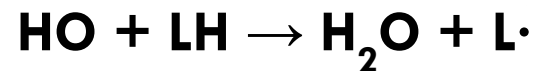


Пероксинітрит утворюється при взаємодії NO з супероксидом, має окислюючі властивості гідроксильного радикалу та нітруючі властивості NO₂.



Активні форми кисню та інших речовин викликають *вільнорадикальне окислення* ненасичених жирних кислот ліпідів мембран – *перекисне окислення ліпідів* (ПОЛ). Розрізняють неферментативні і ферментативні процеси ПОЛ.

Реакції ПОЛ протікають за ланцюговим механізмом. Реакція ініціюється радикалом гідроксилу, який з поліненасиченими кислотами (LH) утворює ліпідний радикал:



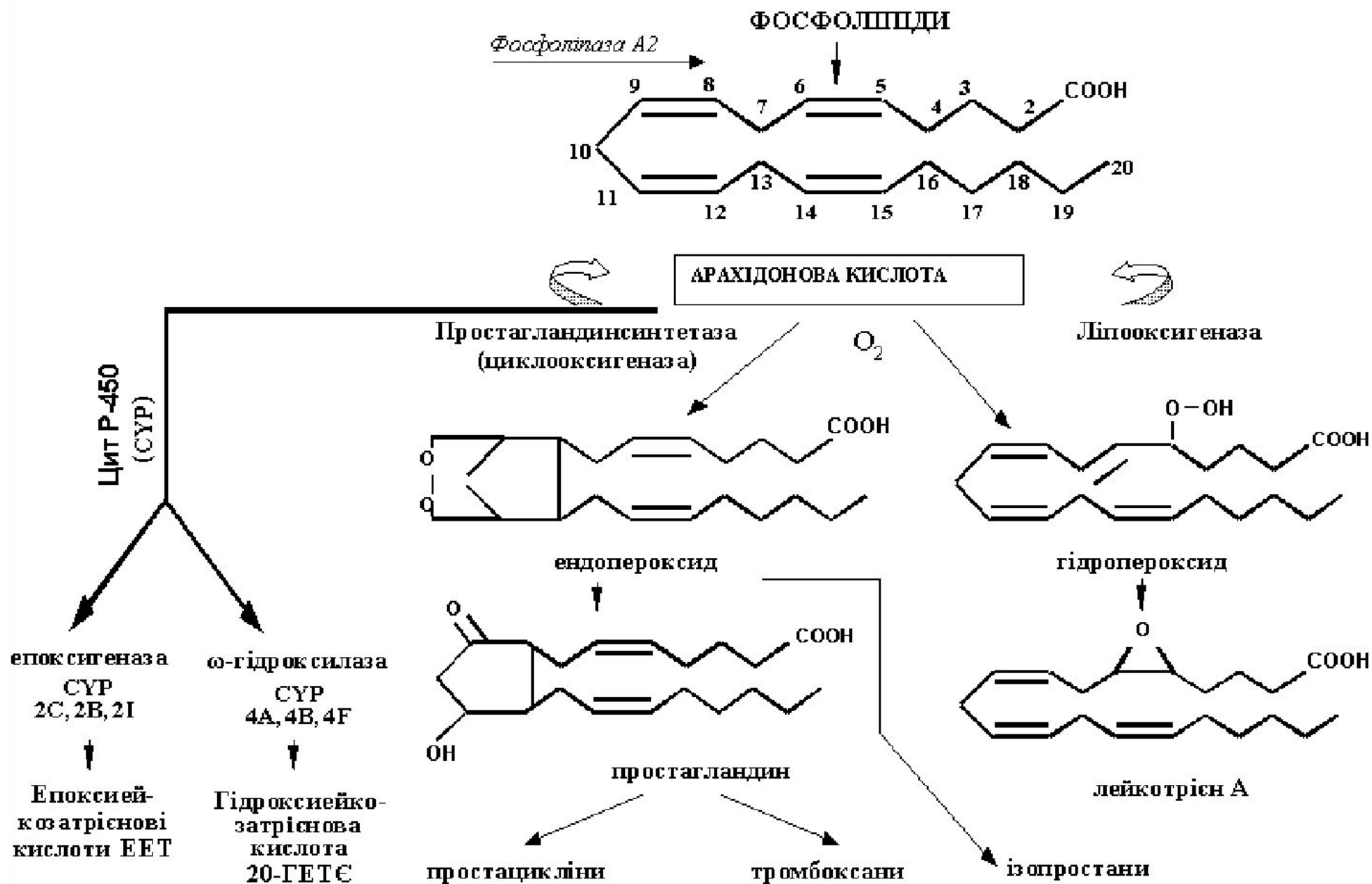
Радикал (L·) в реакції з киснем дає радикал ліпопероксиду (LOO·), який атакуючи сусідню молекулу жирної кислоти, утворює гідропероксиди і новий ліпідний радикал:



Останні дві реакції повторюються, що і складає ланцюг ПОЛ. Іони Fe²⁺ прискорюють ПОЛ за рахунок розгалуження ланцюга, взаємодіючи з гідропероксидами ліпідів:



КАСКАД АРАХІДОНОВОЇ КИСЛОТИ



КАСКАД АРАХІДОНОВОЇ КИСЛОТИ

Арахідонова кислота під впливом простагландинсинтетази, ліпооксигенази та інших ферментів перетворюється в ейкозаноїди – простагландини, простацикліни, тромбоксани, лейкотрієни, ізопростани, які відіграють важливу роль в регуляції запалення.

Простагландини – гідроксипохідні, позначаються PG з додаванням літер та цифрового індексу, що вказує на кількість подвійних зв'язків (PG_2). Простагландини родин А і Е знижують артеріальний тиск, родини Е розслаблюють м'язи бронхів та трахеї, тоді як представники родини F їх скорочують. PGE_2 і PGF_2 скорочують м'язи матки, стимулюють пологи, сприяють процесу запліднення. PGE_1 зменшує секрецію HCl.

Простациклін – це PGI_2 , має внутрішню циклічну кисневу структуру, продукується ендотеліальними клітинами судин, розслаблює коронарні артерії. Потужний інгібітор тромбоутворення і коагуляції крові.

Тромбоксани – гідроксипохідні кислот з 6-членним кисневмісним циклом, утворюються в інтимі кровоносних судин, скорочують гладенькі м'язи судин, сприяють агрегації тромбоцитів.

Лейкотрієни – ациклічні гідроксипохідні. Синтезуються в клітинах крові (лейкоцитах, тромбоцитах, макрофагах). Біологічні ефекти: реакції запалення, згортання крові, алергічні і імунні процеси.

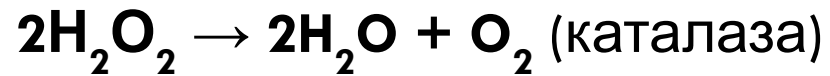
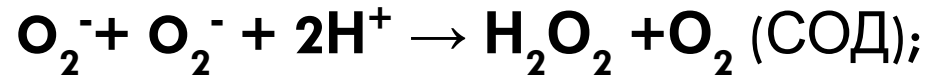
Ізопростани - похідні арахідонової, ейкозапентаєнової та докозагексаєнової жирних кислот, аналоги простагландину PGF₂. Мають потужну вазоконстрикторну дію.

Під впливом цитохрому P-450 арахідонова кислота метаболізується до гідроксиейкозатетраєнової кислоти (ГЕТЄ) та епоксиейкозатрієнових кислот (ЕЕТ), які регулюють функції нирок, легень, серця, судин.

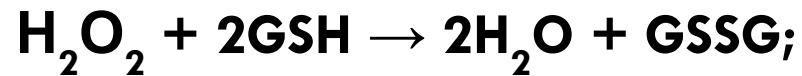
В мозку є анандамід -амід арахідонової кислоти з етаноламіном (амід насолоди)– ендогенний канабіноїд речовина з наркотичною дією маріхуани.

АНТИОКСИДАНТИ ТА АНТИОКСИДАНТНІ ФЕРМЕНТИ

Супероксиддисмутаза руйнує супероксид, каталаза, розкладає пероксид водню:



Селензалежна глутатіонпероксидаза руйнує H_2O_2 , гідропероксиди ліпідів (ROOH) та пероксинітрит:



В **глутатіонпероксидазній** реакції витрачається відновлений глутатіон. Його регенерація відбувається за участю глутатіонредуктази.



Аскорбінова кислота в підвищених концентраціях є антиоксидантом, взаємодіє з радикалами та активними молекулами. В низьких концентраціях - прооксидант, підтримує іони металів у відновленому стані.

Антиоксиданти ліпідної фази. Основні реакції в ліпідній фазі біомембран і ліпопротеїнів крові здійснюються за участю вільних радикалів ліпідів тому найкраще мембрани захищають ліпідорозчинні антиоксиданти. Зокрема похідні фенолу: α -токоферол (вітамін Е), убіхінон (коензим Q), тироксин і синтетичні сполуки, наприклад, іонол (бутильований гідрокситолуол), флавоноїдні сполуки. Молекули з кон'югованими подвійними зв'язками (каротиноїди та ретиноїди) перехоплюють синглетний кисень.