

ЛЕКЦИЯ 10

ЛИПИДЫ



ПЛАН

10.1. Классификация и биологическая роль липидов.

10.2. Омыляемые липиды. Воска, нейтральные жиры, масла.

10.3. Сложные липиды. Фосфолипиды как структурные компоненты биологических мембран.

10.4. Свойства омыляемых липидов.

10.1. Классификация и биологическая роль липидов

К липидам относят большую группу веществ растительного и животного происхождения. Эти вещества весьма разнообразны по составу и строению

**Общая характеристика липидов -
нерастворимы в воде, растворяются в
неполярных и слабополярных
органических растворителях (бензол,
петролейный эфир, тетрахлорметан,
диэтиловый эфир).**

**С помощью этих растворителей
липиды экстрагируют из
растительного и животного материала**

Биологическая роль липидов

- 1. Липиды (фосфолипиды) принимают участие в образовании клеточных мембран;**
- 2. Энергетическая функция (1 г жира при полном окислении выделяет 38 кдж энергии);**
- 3. Структурная, формообразующая функция;**
- 4. Защитная функция;**
- 5. Липиды служат растворителем для жирорастворимых витаминов;**

6. Механическая функция;

7. Жиры - источники воды для организма. При окислении 100г жира образуется 107 г воды;

8. Регуляторная функция;

9. Жиры, выделяемые кожными железами служат смазкой для кожи

10.2. Омыляемые липиды. Воска, нейтральные жиры, масла

**По отношению к гидролизу
липиды делят на две групп -
омыляемые и неомыляемые
ЛИПИДЫ**

**Омыляемые липиды
гидролизуются в кислой и
щелочной среде**

**Неомыляемые липиды
гидролизу не подвергаются**

Основу строения

омыляемых липидов

составляют - высшие

одноатомные спирты,

трехатомный спирт

глицерин, двухатомный

непредельный аминоспирт

- сфингозин

Спирты ацилированы ВЖК
В случае глицерина и
сфингозина один из
спиртовых гидроксильных
может быть этерифицирован
замещенной фосфорной
кислотой

Высшие жирные кислоты (ВЖК)

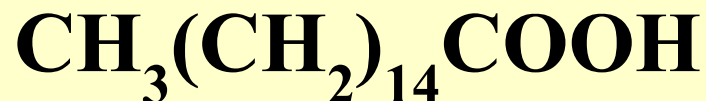
**В состав омыляемых
липидов входят различные
карбоновые кислоты**

от C_4 до C_{28}

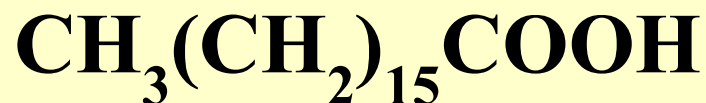
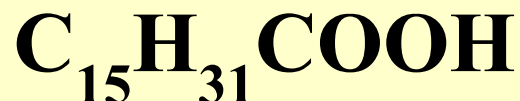
**ВЖК - монокарбоновые кислоты
с неразветвленной цепью и
четным числом атомов углерода,
что определяется особенностями
их биосинтеза. Наиболее
распространены кислоты с
числом атомов углерода 16-18**

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЖК

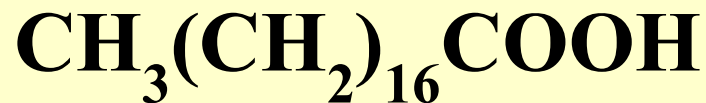
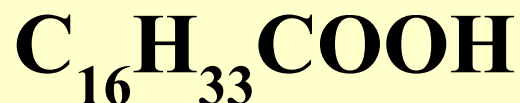
Предельные ВЖК



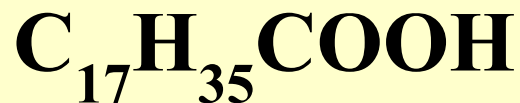
пальмитиновая кислота



маргариновая кислота

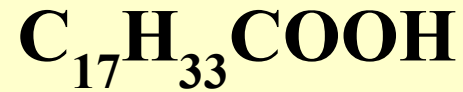
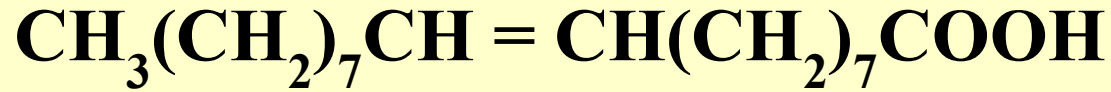


стеариновая кислота



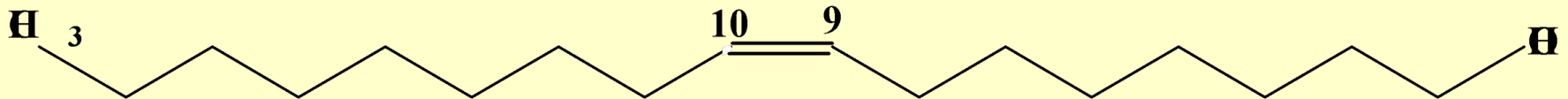
**Насыщенные кислоты - твердые
воскообразные вещества**

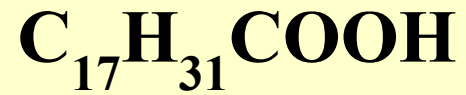
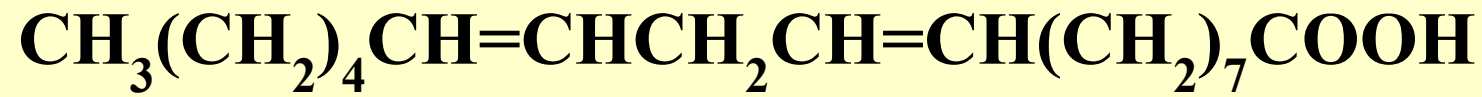
Непредельные ВЖК



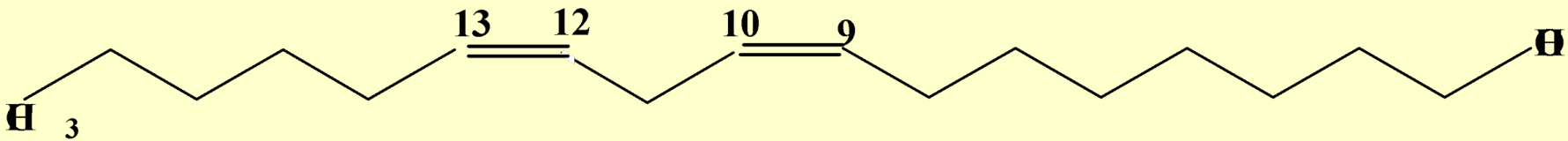
олеиновая кислота

Ненасыщенные ВЖК существуют только в цис-форме



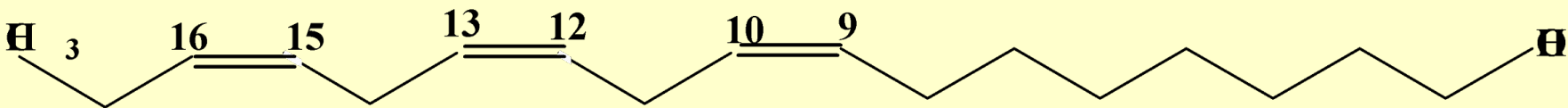


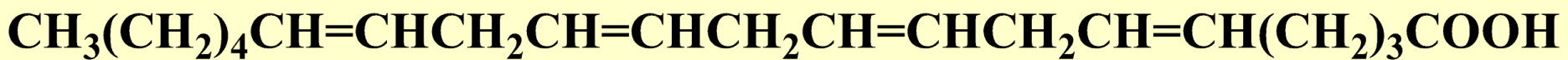
Линолевая кислота



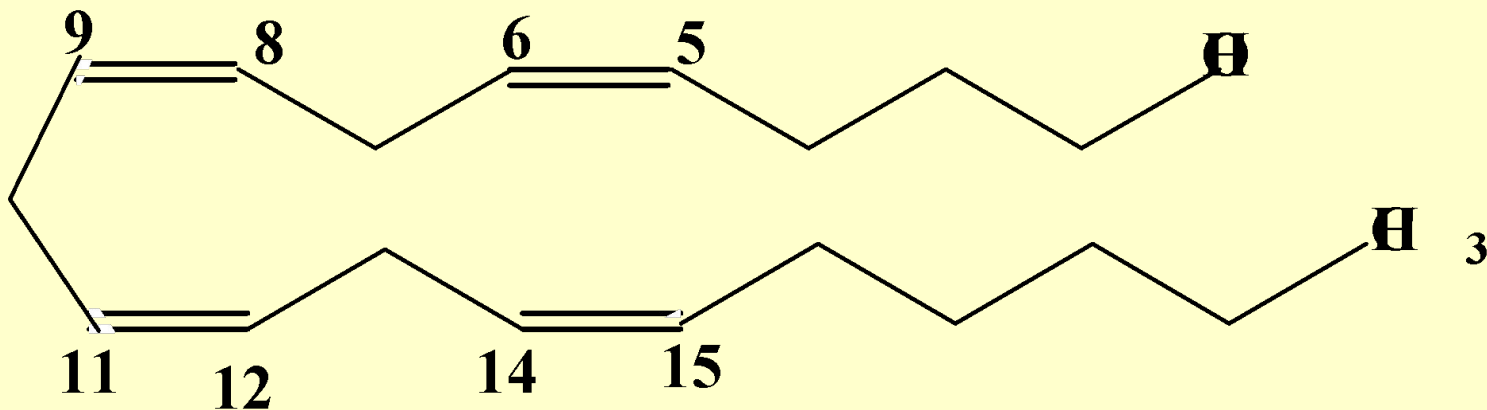


$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ **Линоленовая кислота**





$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$ Арахидоновая кислота



Олеиновая кислота является
самой распространенной в
природных липидах. Составляет
около половины от общей массы
кислот. Из насыщенных ВЖК
наиболее распространены –
**пальмитиновая и стеариновая
кислоты**

Человеческий организм способен синтезировать насыщенные жирные кислоты, а также ненасыщенные с одной двойной связью. Ненасыщенные ВЖК с двумя и более двойными связями должны поступать в организм с пищей, в основном с растительными маслами. Эти кислоты называют **незаменимыми**

**Они выполняют ряд
важных функций, в
частности арахидоновая
кислота является
предшественником в
синтезе простагландинов -
важнейших гормональных
биорегуляторов**

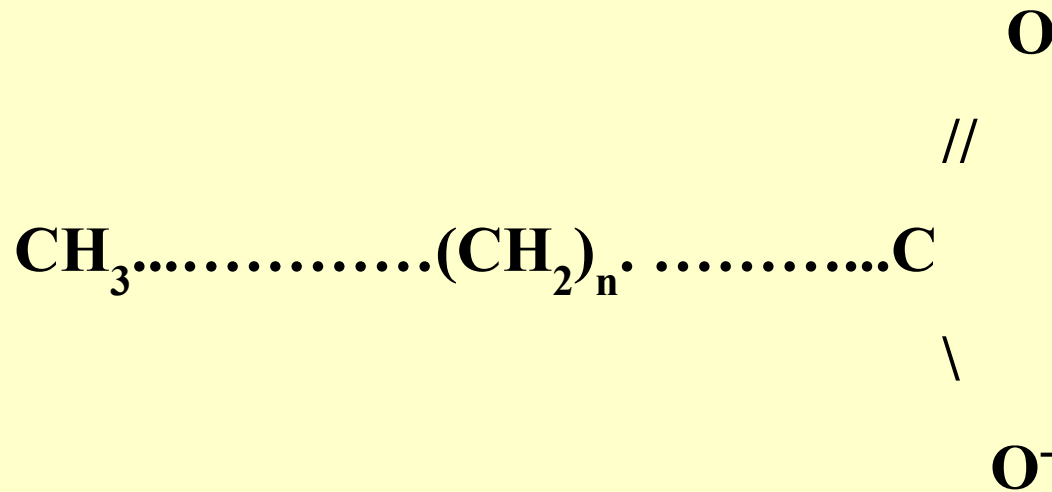
Простогландины вызывают понижение артериального давления и сокращение мышц, обладают широким спектром биологической активности, в частности вызывают болевые ощущения. Анальгетики уменьшают боль, т.к. подавляют биосинтез простогландинов

**Ненасыщенные ВЖК и их
производные применяются в
качестве лекарственных
препаратов для
предупреждения и лечения
атеросклероза**

**(линетол - смесь
ненасыщенных ВЖК и их
эфиров)**



ВЖК нерастворимы в воде, т.к. их молекулы содержат большой неполярный углеводородный радикал, эта часть молекулы называется гидрофобной.



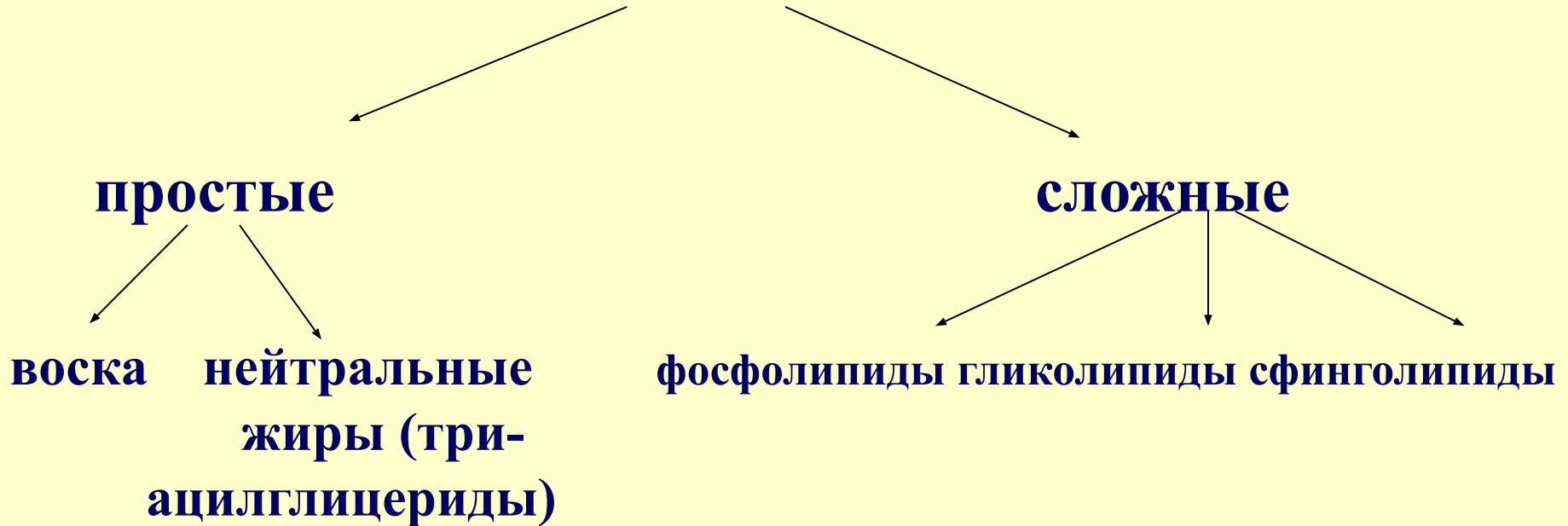
Неполярный “хвост”

Полярная “головка”

**ВЖК обладают химическими
свойствами карбоновых кислот,
ненасыщенные к тому же и
свойствами алкенов**

Классификация омыляемых липидов

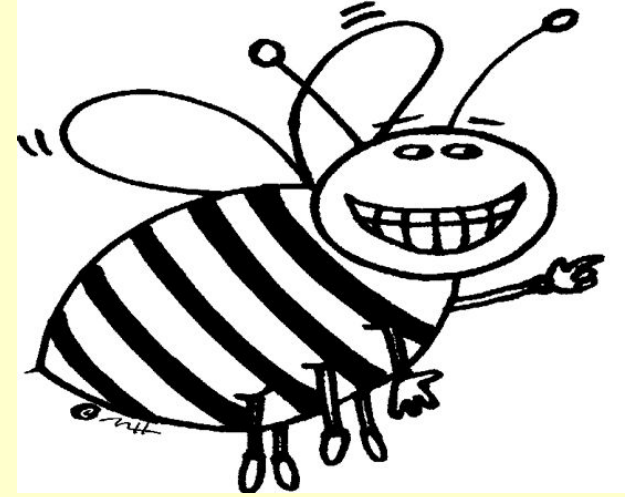
Омыляемые липиды



Простые липиды

К ним относятся воска, жиры и масла.

**Воска - сложные эфиры высших
одноатомных спиртов и ВЖК. Они
нерастворимы в воде. Синтетические
и природные воска широко
применяются в быту, медицине, в
частности в стоматологии**



**Пчелиный воск -
мирицилпальмитат представляет
собой сложный эфир,
образованный мирициловым
спиртом и пальмитиновой
кислотой $C_{31}H_{63}O_2C_{15}H_{31}$**

Основной компонентом сперматозоида

Цетиловый эфир
пальмитиновой кислоты



Воска выполняют защитную функцию, покрывая поверхность кожи, меха, перьев, листьев и плодов. Восковое покрытие листьев и плодов растений уменьшает потерю влаги и снижает возможность инфекции.

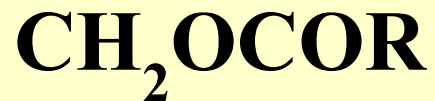
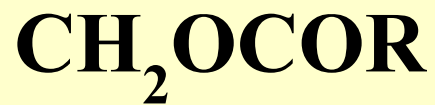
Воска широко используют в качестве основы кремов и мазей

Нейтральные жиры и масла

- сложные эфиры глицерина и ВЖК - триацилглицерины (триглицериды)



Общая формула триацилглицеринов:

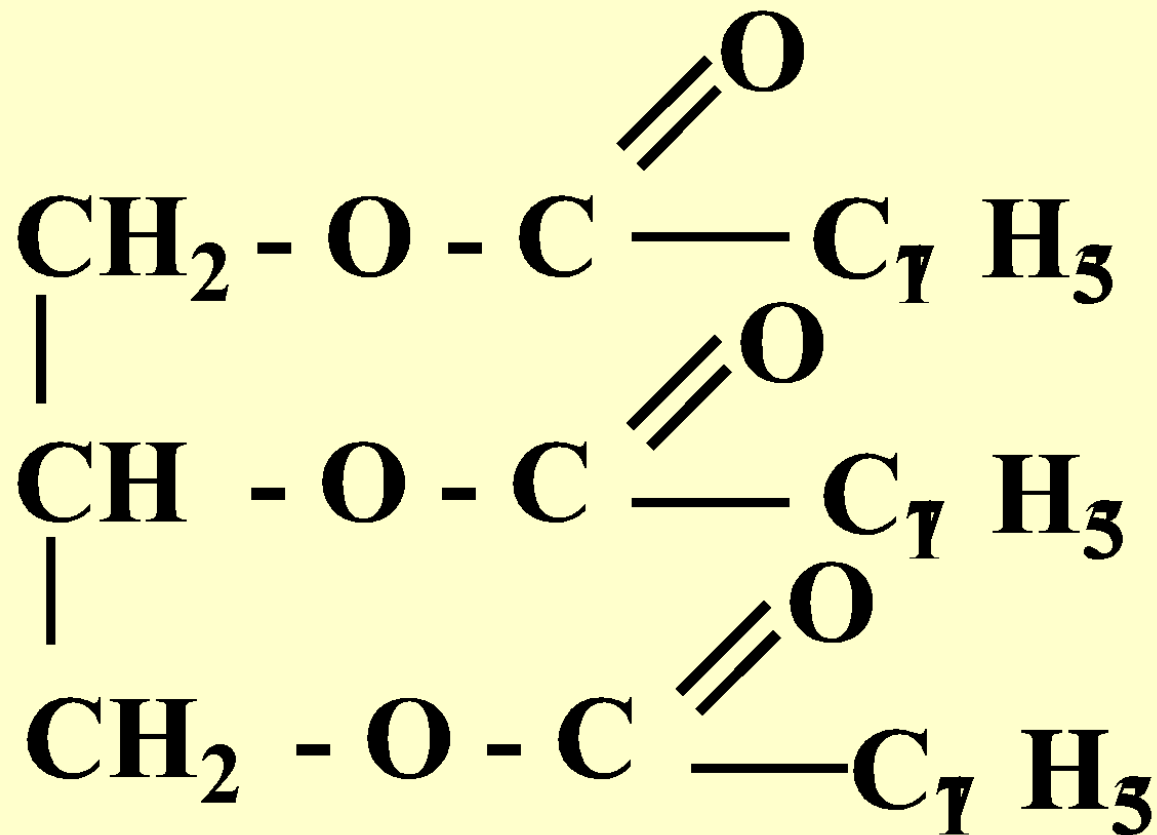


**Различают простые и
смешанные**

триацилглицерины.

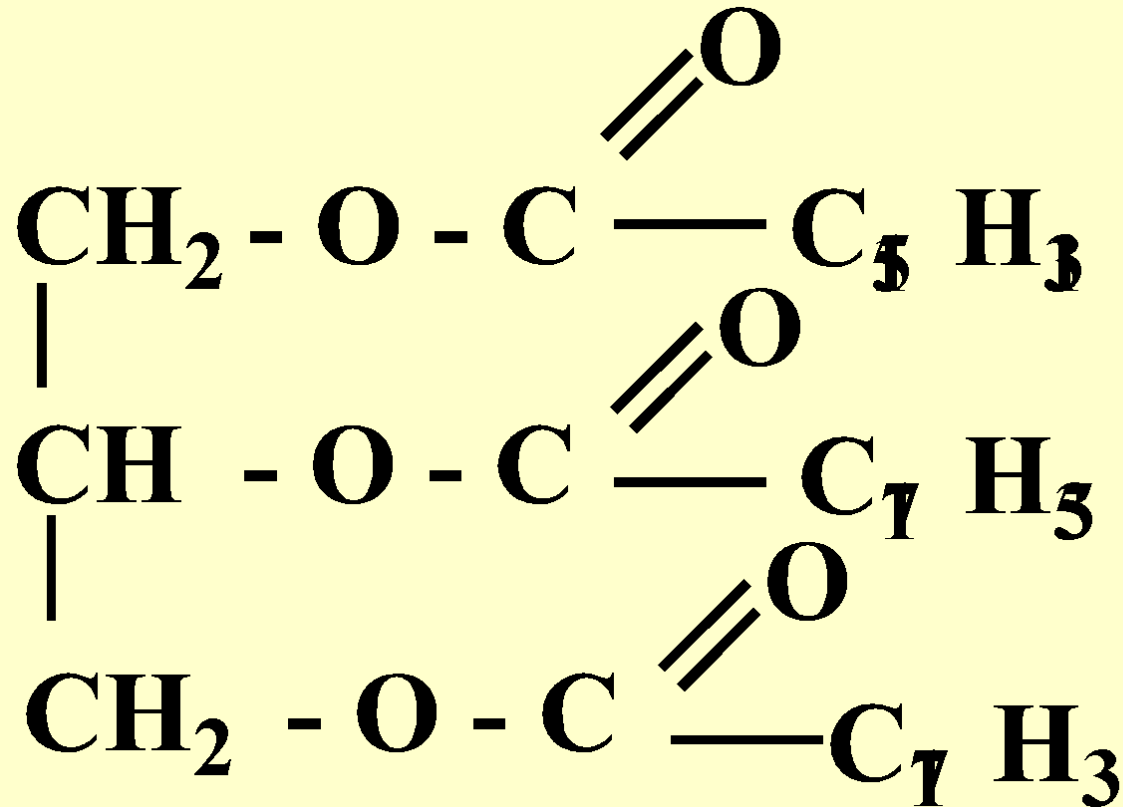
Простые - содержат
остатки одинаковых ВЖК,
а **смешанные** - остатки
различных кислот

Простые триацилглицерины



Тристеароил глицерин

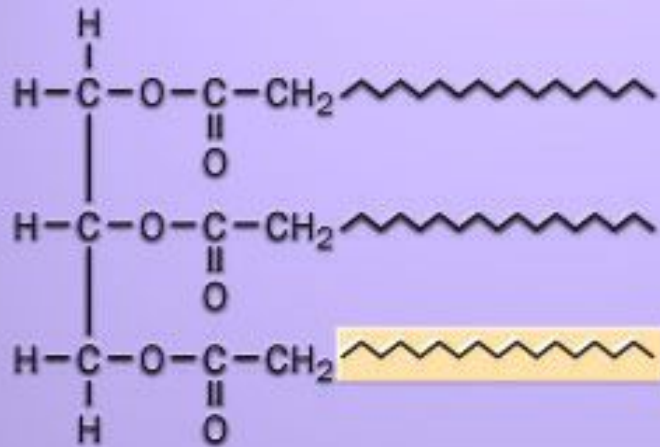
Смешанные триацилглицерины



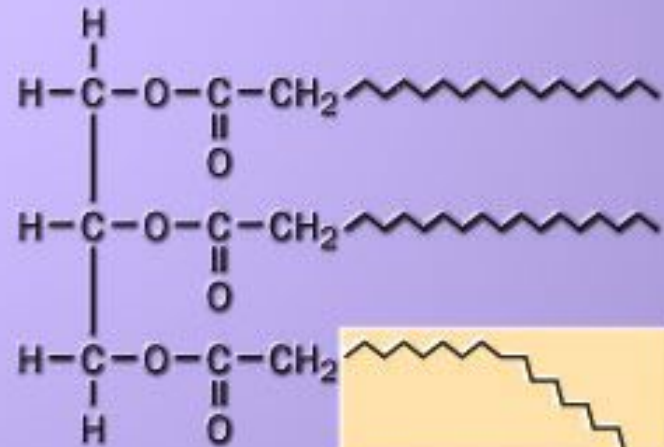
**1-пальмитоил-2-стеароил-3-олеоил
глицерин**

**Все природные жиры не
являются индивидуальными
соединениями, а
представляют собой смесь
различных (как правило
смешанных)
триацилглицеринов**

По консистенции различают:
твердые жиры - содержат
главным образом **остатки**
насыщенных ВЖК (жиры
животного происхождения) и
жидкие жиры (масла)
растительного происхождения
содержат главным образом
остатки ненасыщенных ВЖК



Fat



Oil

Triglycerides

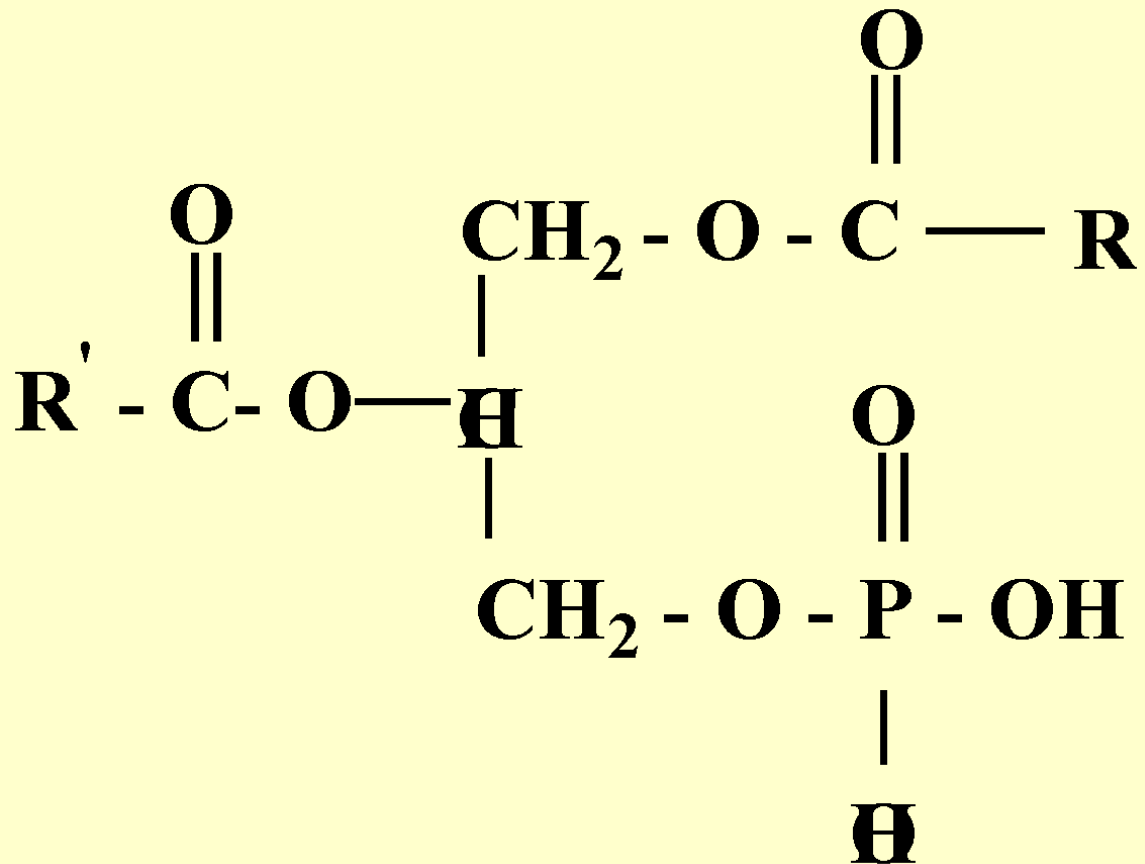
10.3. Сложные липиды

К сложным липидам относят липиды, имеющие в молекуле фосфор, азотсодержащие фрагменты или углеводные остатки

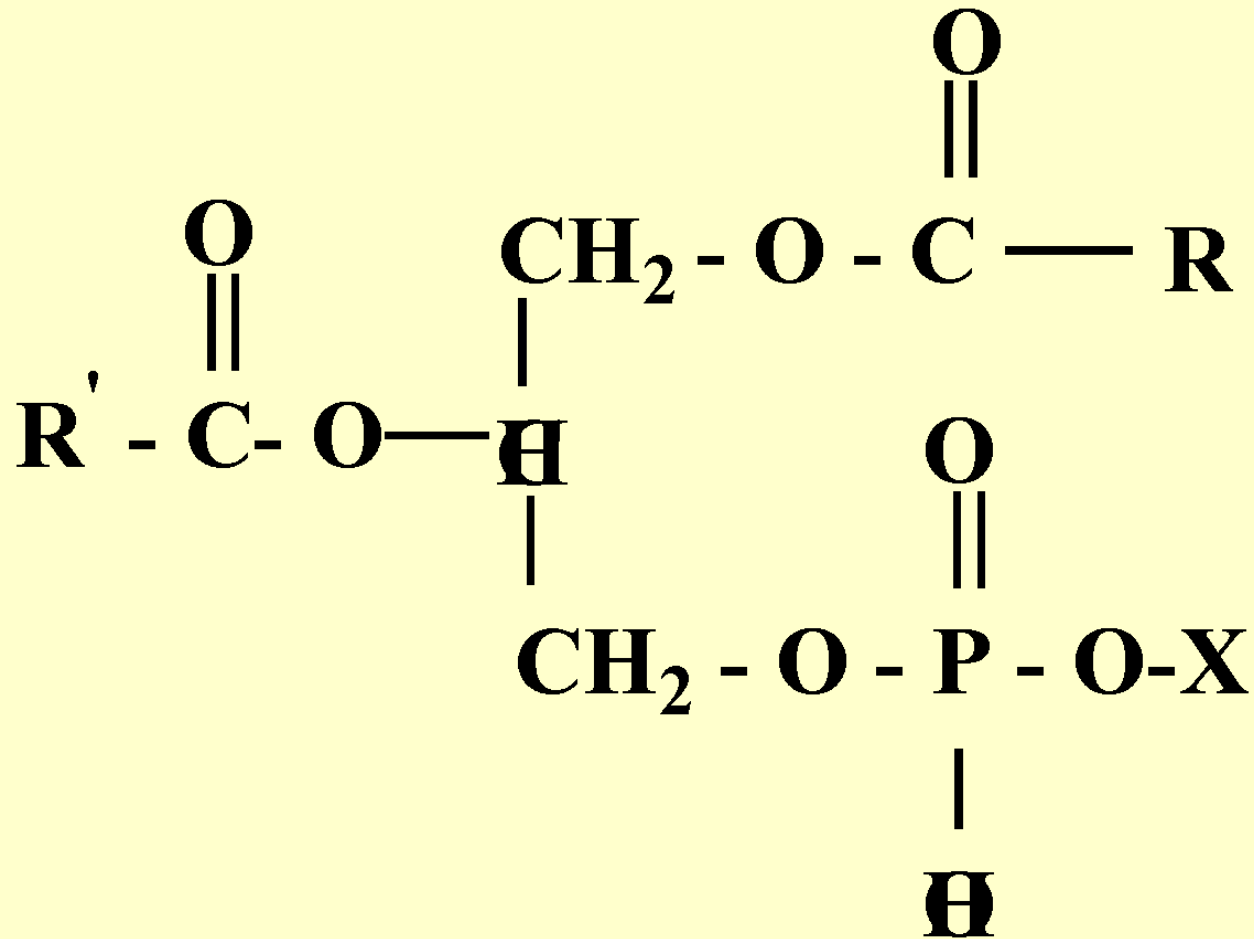
Сложные липиды

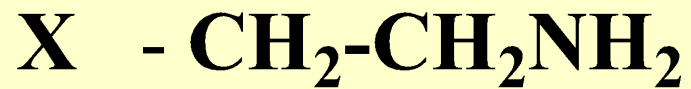
Фосфолипиды или **фосфатиды** - производные **L-фосфатидной кислоты**. Они входят в состав **мозга, нервной ткани, печени, сердца**. Содержатся в основном в **клеточных мембранах**

L-фосфатидная кислота



Общая формула фосфолипидов

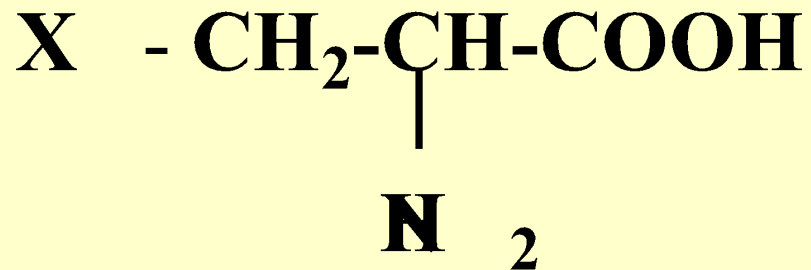




фосфатидил коламинь
кефалины



Фосфатидилхолины
лецитины



фосфатидил серины

Кефалины в качестве азотсодержащих соединений содержат аминоспирт - коламин.

Кефалины участвуют в образовании внутриклеточных мембран и процессах, протекающих в нервной ткани

Фосфатидилхолины –

(лецитины) содержат в

своем составе аминоспирт -

холин (в переводе

“лецитин” - желток). В

положении 1 (R) –

стеариновая или

пальмитиновая кислоты, в

положении 2 (R') –

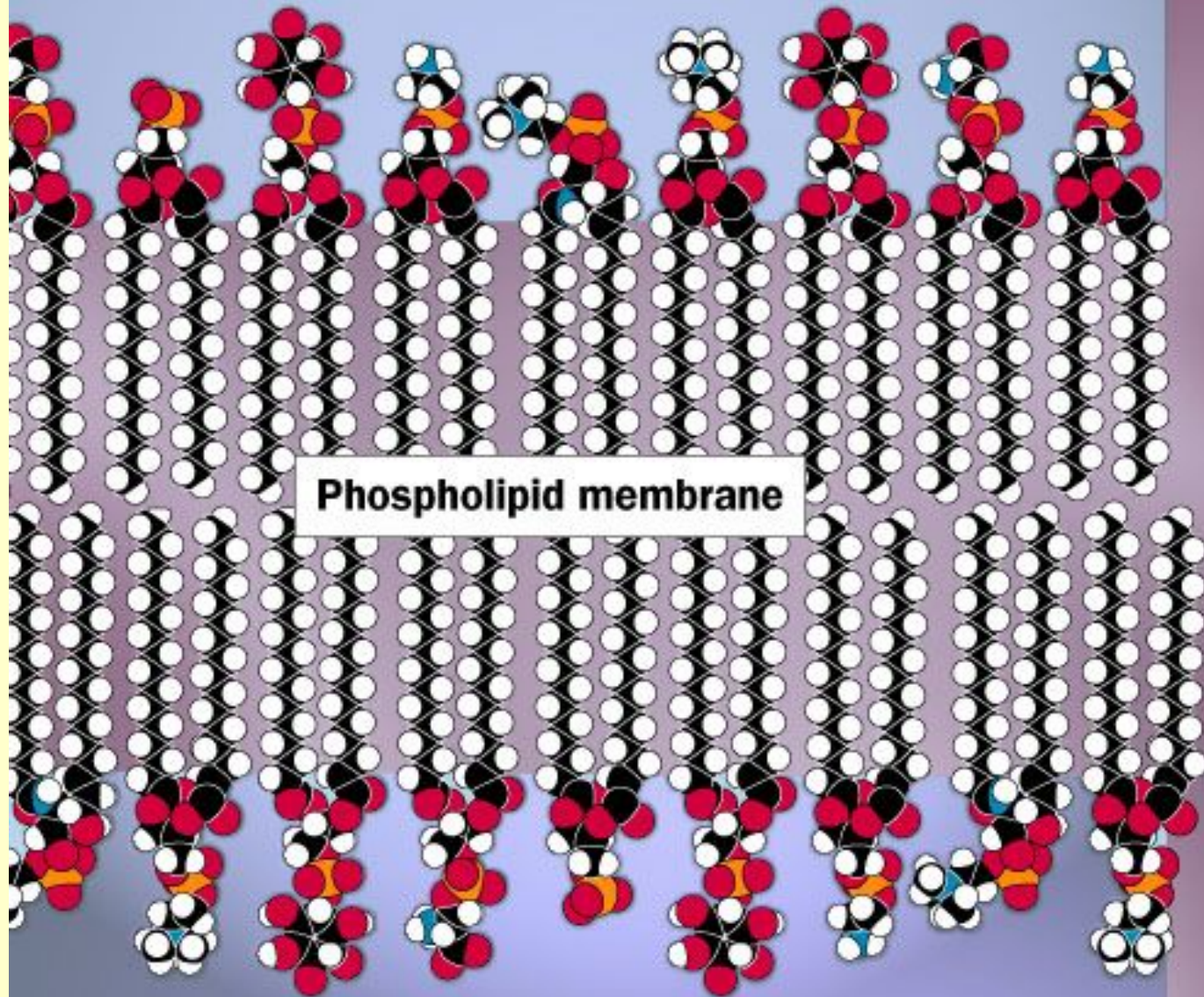
олеиновая, линолевая или

линоленовая кислоты



Характерная особенность фосфолипидов
– амфифильность (один конец
молекулы - гидрофобный, другой
гидрофильный -фосфатный остаток с
присоединенным к нему азотистым
основанием: холином, коламином,
серином и т.д.). **Вследствие**
амфифильности эти липиды в водной среде
образуют многомолекулярные
структуры с упорядоченным
расположением молекул

Water



Phospholipid membrane

Hydrophilic
phospholipid heads

Hydrophobic
phospholipid tails

Hydrophilic
phospholipid heads

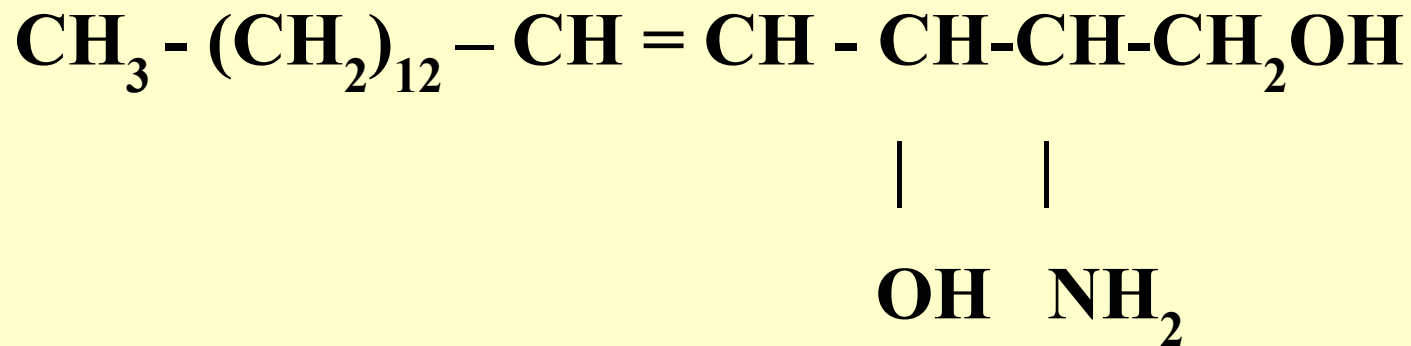
Water

**Именно эта особенность строения
и физико-химические свойства
определяют роль фосфолипидов в
построении биологических
мембран.**

**Основу мембран составляет
бимолекулярный липидный слой**

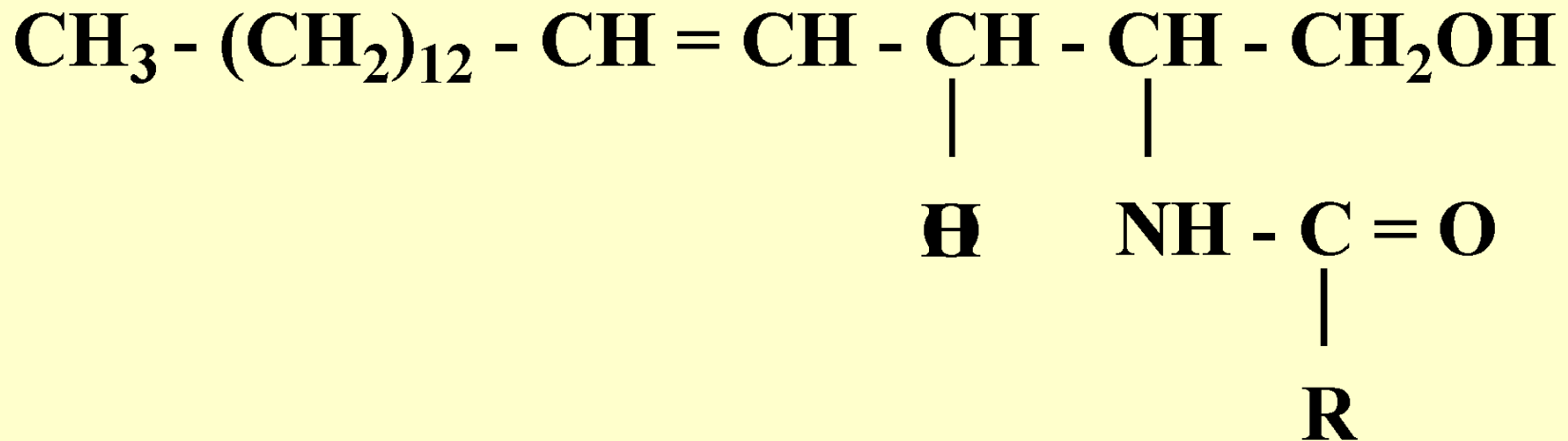
Сфинголипиды

содержат вместо глицерина
двухатомный непредельный
аминоспирт - сфингозин



**К сфинголипидам относятся
церамиды и сфингомиелины**

**Церамиды - аминогруппа в
сфингозине ацилирована ВЖК**



Сфингомиелины состоят из сфингозина, ацилированного по амино-группе ВЖК, остатка фосфорной кислоты и азотистого основания (холин)

Сфингомиелины в основном находятся в мембранах животных и растительных клеток, особенно богаты ими нервная ткань, печень и почки

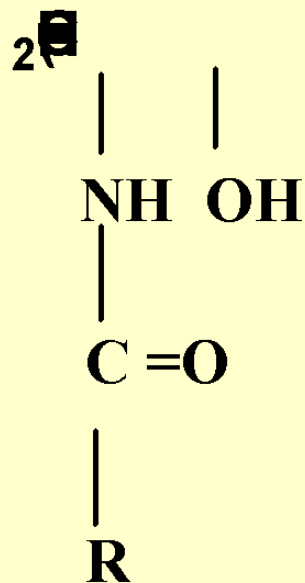
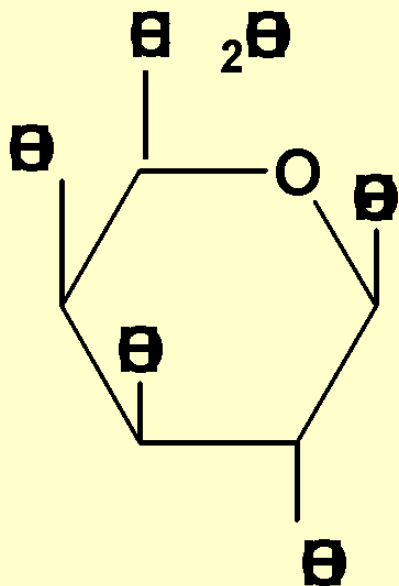
Гликолипиды - цереброзиды и ганглиозиды

включают в свой состав углеводные остатки, чаще всего галактозу (цереброзиды) или олигосахариды (ганглиозиды), не содержат остатков фосфорной кислоты и связанных с ней азотистых оснований

Цереброзиды входят в
состав оболочек нервных
клеток,

Ганглиозиды содержатся в
сером веществе мозга

**Гликолипиды выполняют в
организме структурную
функцию, участвуют в
формировании антигенных
химических маркеров клетки,
регуляции нормального роста
клетки, принимают участие в
транспорте ионов через
мембрану**



Цереброзид, R – остаток ВЖК

10.4. Химические свойства омыляемых липидов

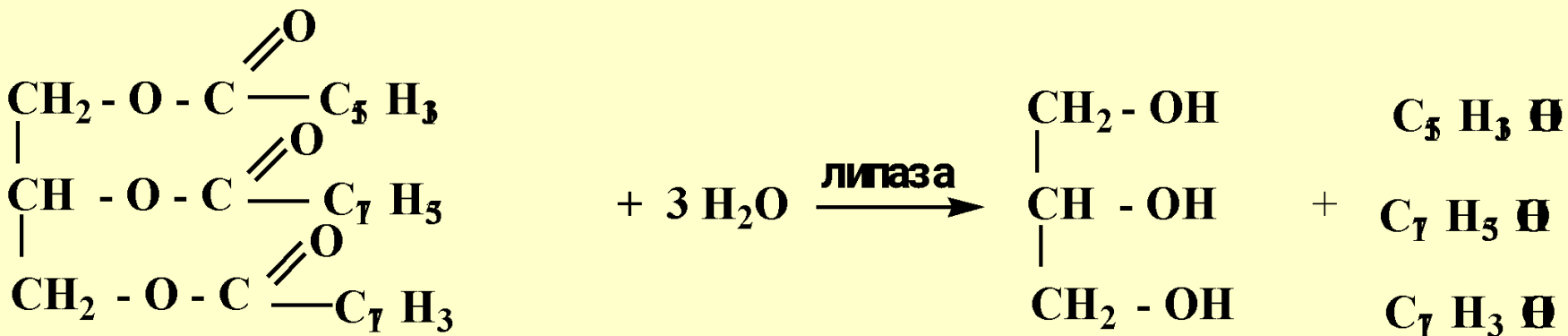
1. Гидролиз

**протекает как в кислой, так и в
щелочной среде. Гидролиз в
кислой среде обратим,
катализируется в присутствии
КИСЛОТ**

**Гидролиз в щелочной среде
необратим, получил
название "омыление" т.к. в
результате гидролиза
образуются соли высших
жирных карбоновых кислот
– мыла** **Натриевые соли -
твердые мыла, а калиевые
соли - жидкие мыла**



Схема гидролиза *in vivo* при участии ферментов липаз



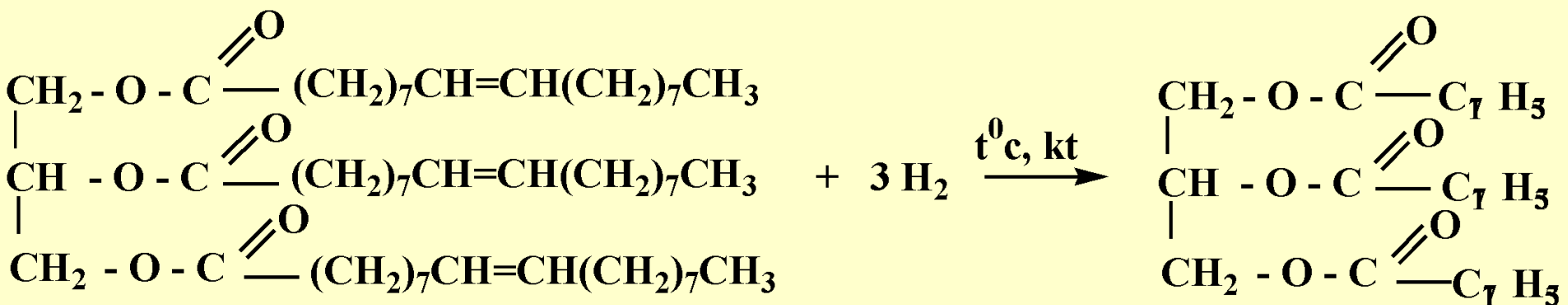
2. Реакции присоединения

**протекают по двойным связям
остатков ненасыщенных ВЖК**

Гидрирование (гидрогенизация)

**протекает в каталитических
условиях, при этом жидкие масла
превращаются в твердые жиры**

Схема гидрирования



**Маргарин -
гидрогенизированное
растительное масло, с
добавлением веществ,
придающих маргарину
запах и вкус**



**Реакция присоединения иода
является одной из характеристик
жиров.**

**Иодное число - число граммов
иода, которые может присоединить
100 грамм жира**

**Иодное число характеризует
степень насыщенности остатков
ВЖК, входящих в состав жира**

Масла - иодное число > 70

Жиры – иодное число < 70

3. Реакции окисления

протекают с участием двойных связей

**Окисление кислородом воздуха
сопровождается гидролизом
триацилглицеринов и приводит к
образованию глицерина и различных
низкомолекулярных кислот, в частности
масляной , а также альдегидов. Процесс
окисления жиров на воздухе носит
название "прогоркание"**

Схема окисления масел кислородом воздуха

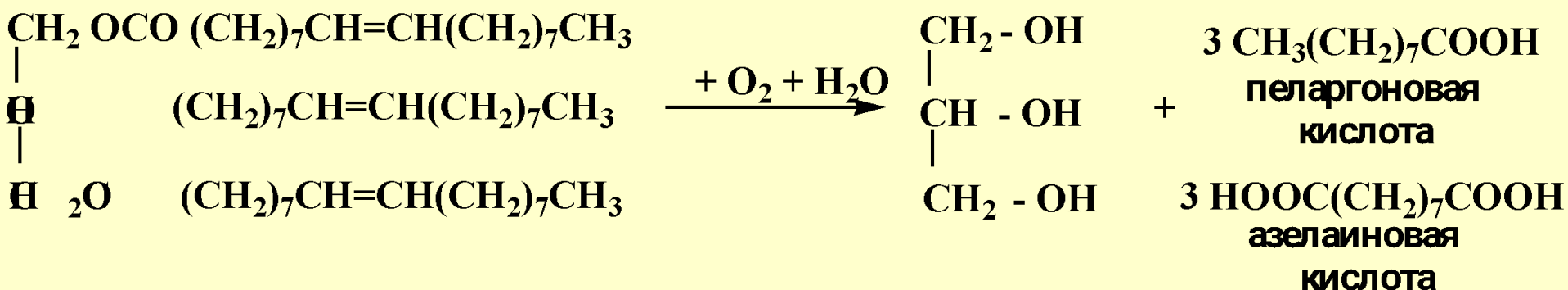
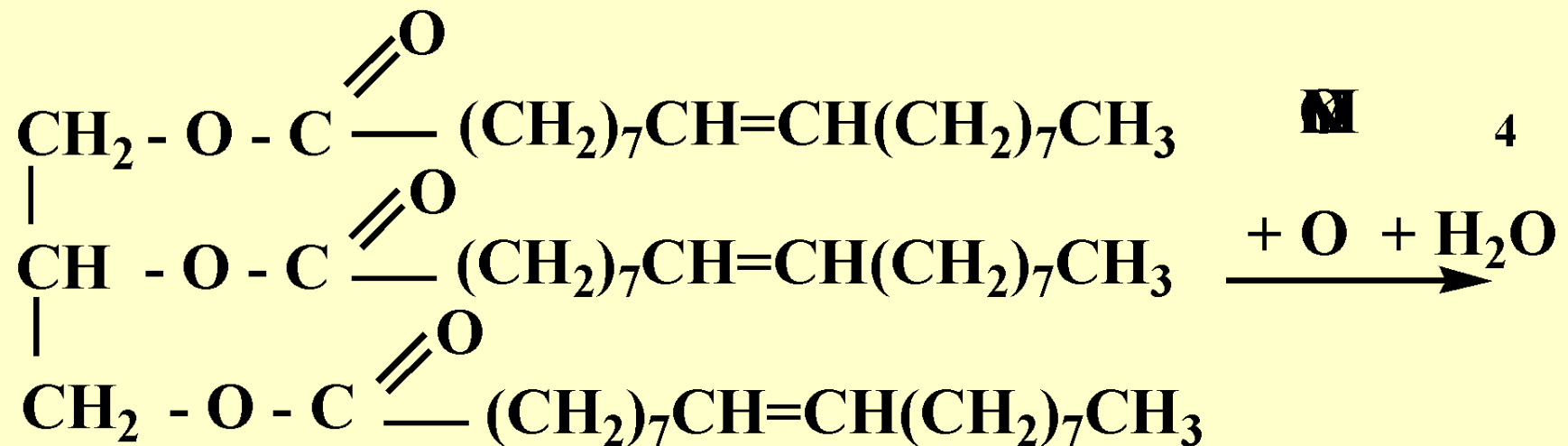
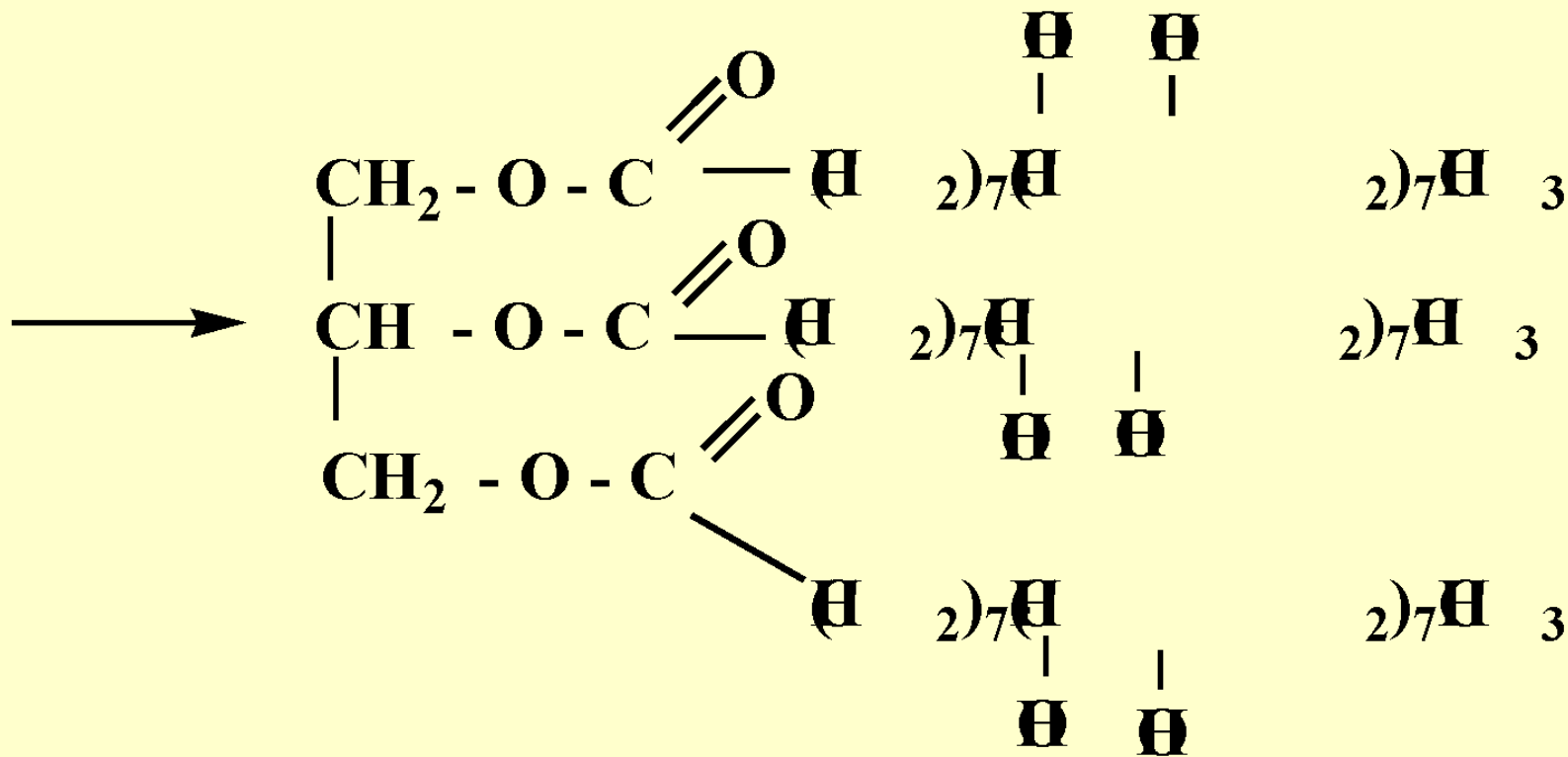


Схема окисления KMnO_4





**В результате образуются гликоли-
двухатомные спирты**

Пероксидное окисление ЛИПИДОВ

реакция, происходящая в
клеточных мембранах, является
основной причиной повреждения
клеточных мембран. При
перекисном окислении липидов
(ПОЛ) затрагиваются атомы
углерода, соседние с двойной связью

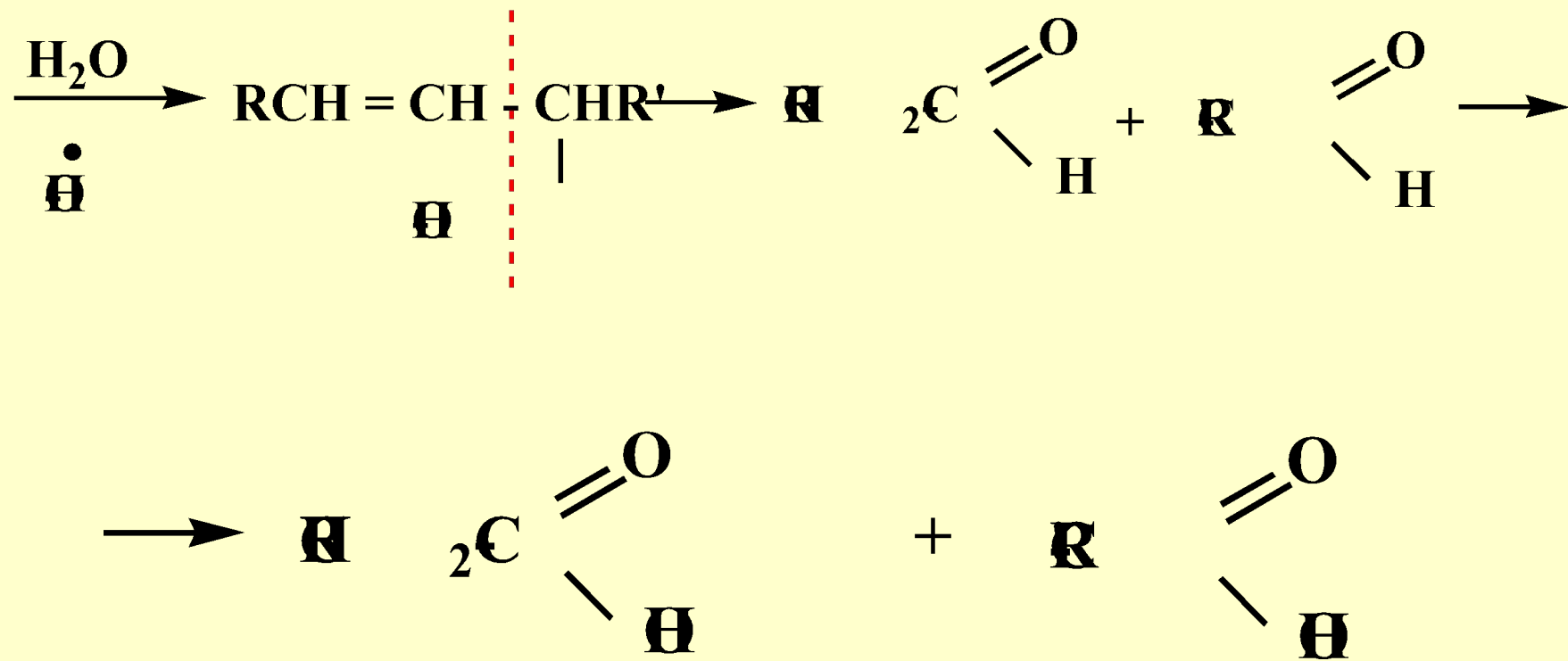
Реакция **ПОЛ** протекает по свободно-радикальному цепному механизму. Процесс образования гидроперекисей является гомолитическим и поэтому инициируется γ -излучением. В организме инициируются $\text{HO}\cdot$ или $\text{HO}_2\cdot$, которые образуются при окислении Fe^{2+} в водной среде кислородом

ПОЛ - нормальный физиологический процесс. Превышение нормы ПОЛ - показатель патологических процессов, связанных с активацией гомолитических превращений

С помощью процессов ПОЛ объясняют старение организма, мутагенез, канцерогенез, лучевую болезнь

Схема пероксидного окисления фрагмента ненасыщенной ВЖК





β -окисление насыщенных кислот

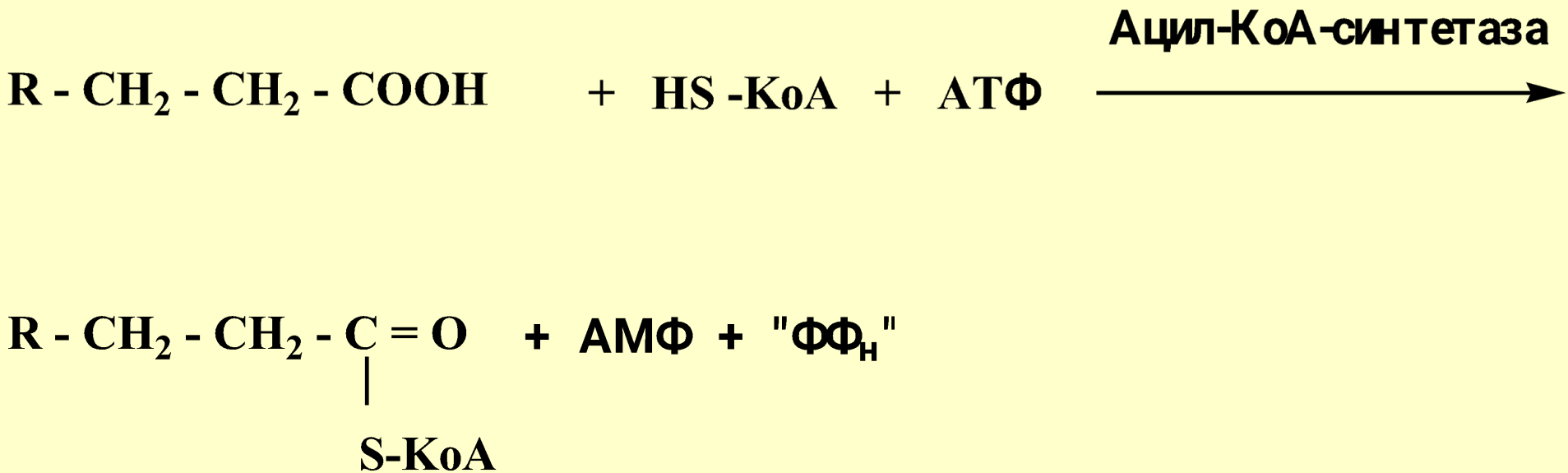
**впервые было изучено
в 1904 году Ф.**

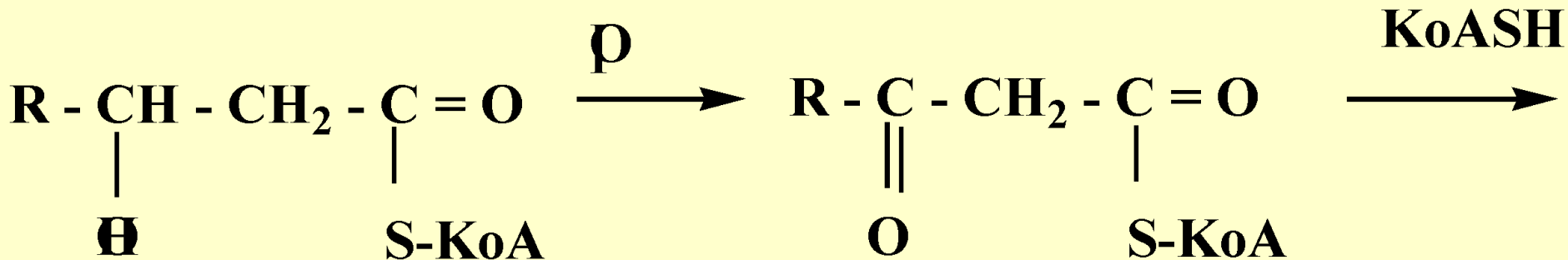
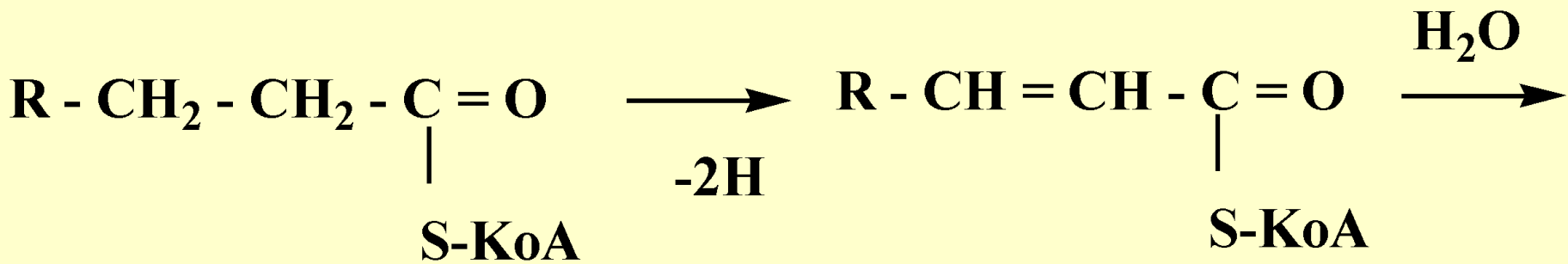
**Кнопом, который
показал, что β -
окисление жирных
кислот происходит в
МИТОХОНДРИЯХ**

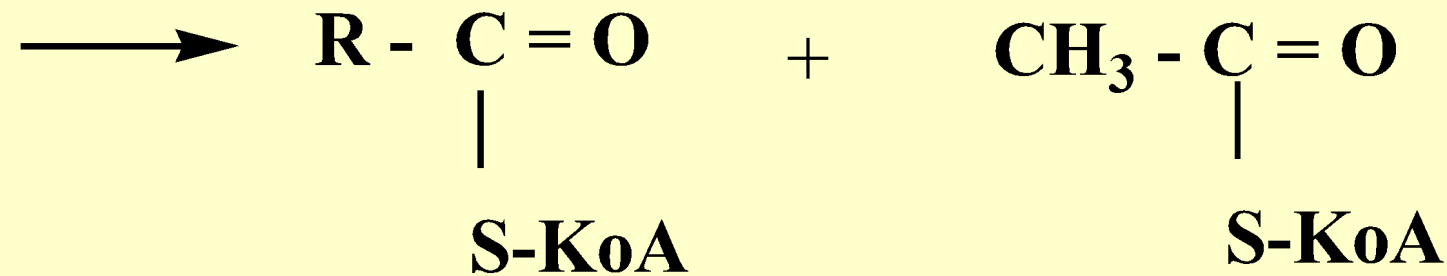


Схема β -окисления жирных кислот

Первоначально жирные кислоты активируются при участии АТФ и КоА-SH







**В результате одного цикла
β-окисления углеводородная цепь
ВЖК укорачивается на 2 атома
углерода**

Процесс β -окисления энергетически выгодный процесс

**В результате β -окисления за один
цикл образуется 5 молекул АТФ**

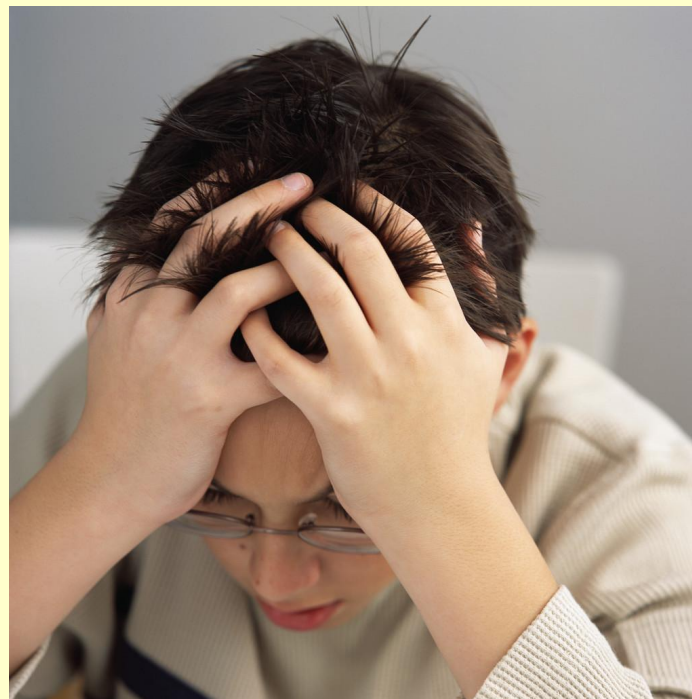
Расчет энергетического баланса

**β -окисления 1 молекулы
пальмитиновой кислоты**

**Для пальмитиновой кислоты
возможно 7 циклов β -окисления,
в результате которых образуется
 $7 \times 5 = 35$ молекул АТФ и 8
молекул ацетил КоА
(CH_3COSCoA), которые далее
окисляются ЦТК**

При окислении 1 молекулы ацетил-КоА выделяется 12 молекул АТФ, а при окислении 8 молекул - $8 \times 12 = 96$ молекул АТФ. Следовательно в результате β -окисления пальмитиновой кислоты образуется: $35 + 96 - 1$ (затрачена на первой стадии) = 130 молекул АТФ

**Благодарим
за внимание !**



Знания – сила!!!!