

ЛИПИДЫ

Классификация Строение
Функции Некоторые химические
свойства

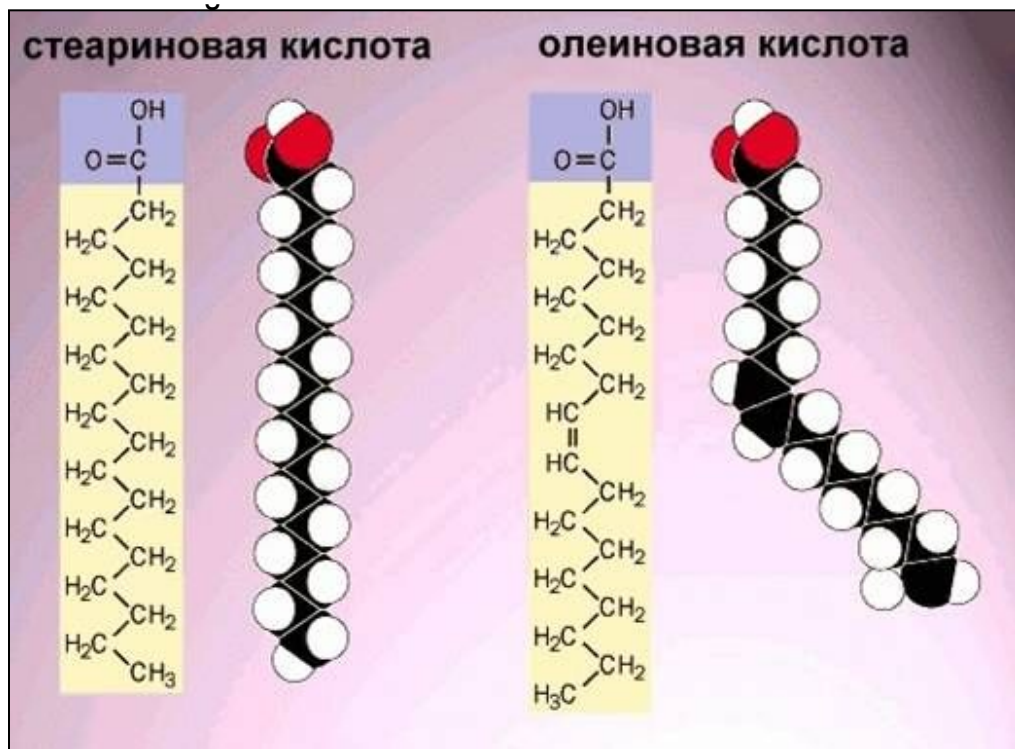
Характеристика липидов

Липиды (от греч. lípos – жир) – обширная группа жиров и жироподобных веществ, которые содержатся во всех живых клетках. Большинство их неполярны и, следовательно, гидрофобны. Они практически нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях (углеводороды, хлороформ, эфир и др.).

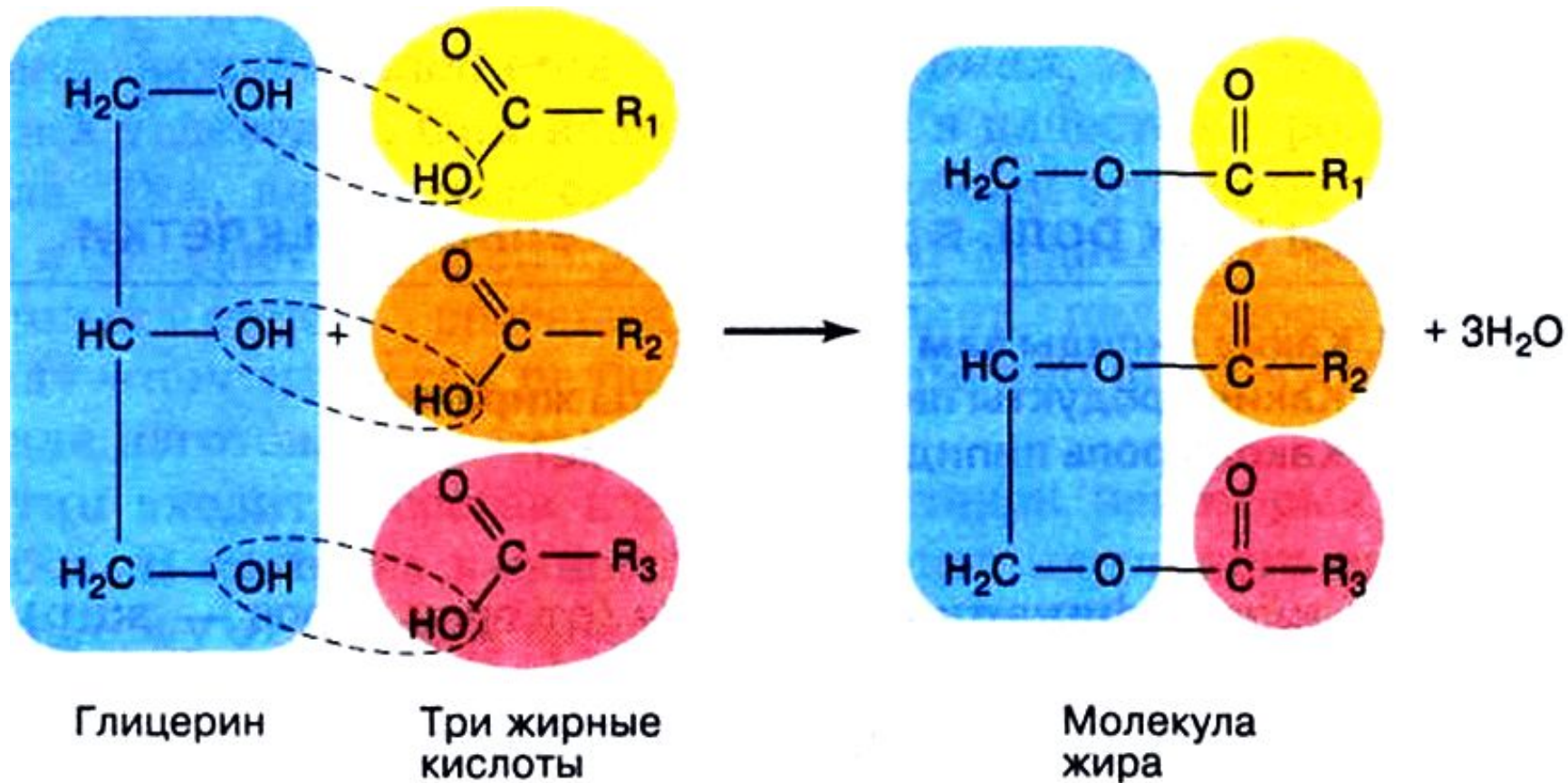
В некоторых клетках липидов очень мало, всего несколько процентов, а вот в клетках подкожной жировой клетчатки млекопитающих их содержание достигает 90%. По химическому



1. Простые липиды – жиры и воска. Жиры – наиболее простые и широко распространенные липиды. Их молекулы образуются в результате присоединения трех остатков высокомолекулярных жирных кислот к одной молекуле трехатомного спирта глицерина. Среди соединений этой группы различают жиры, остающиеся твердыми при температуре 20 °С, и масла, которые в этих условиях становятся жидкими. Масла более типичны для



Жирные кислоты представляет собой карбоксильную группу и углеводородный хвост, отличающийся у разных жирных кислот количеством группировок $-\text{CH}_2$. «Хвост» неполярен, поэтому гидрофобен. Большая часть жирных кислот содержит в "хвосте" четное число атомов углерода, от 14 до 22.

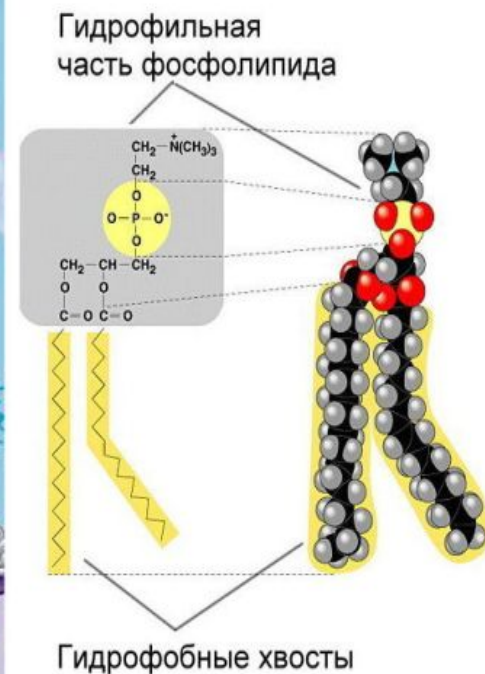
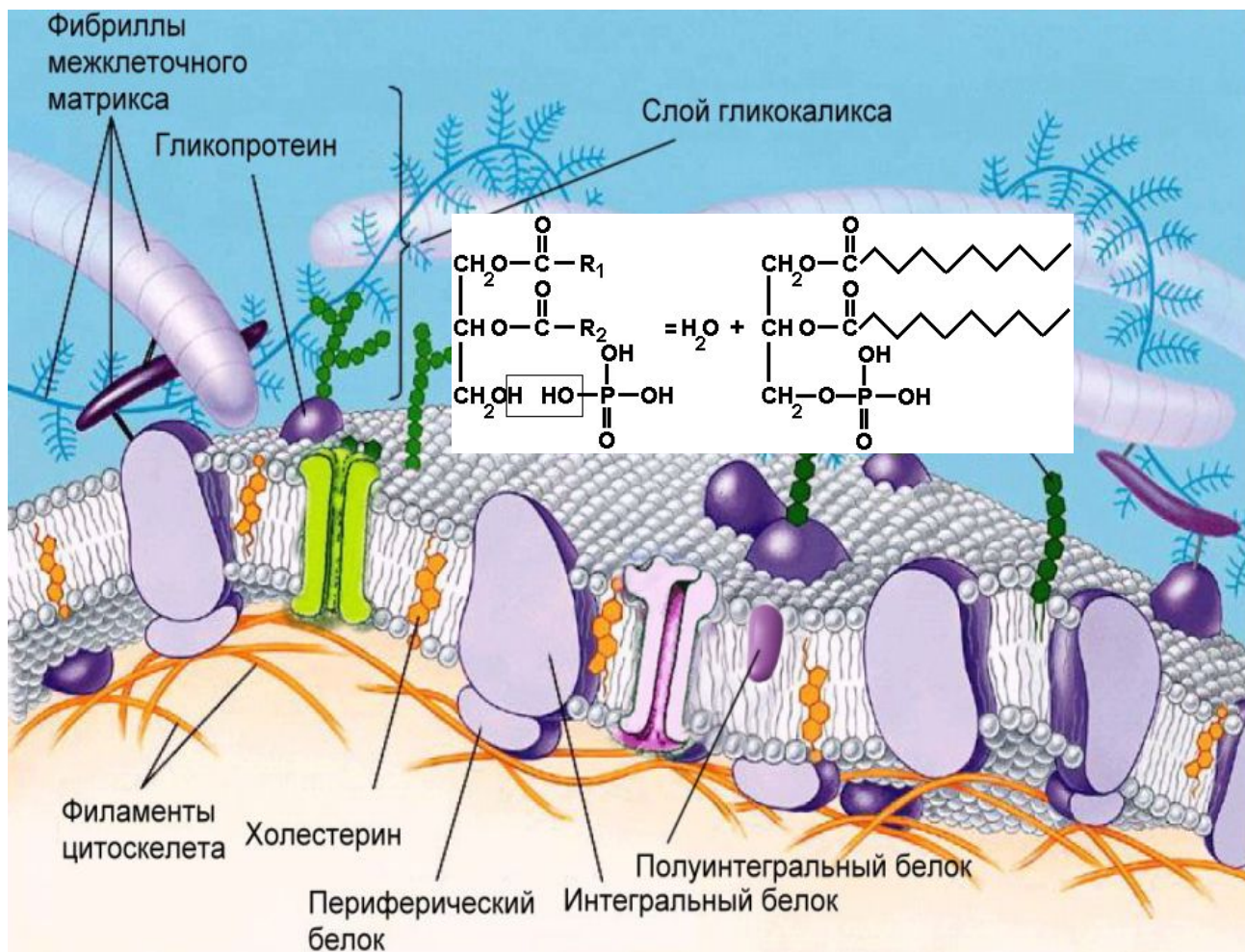


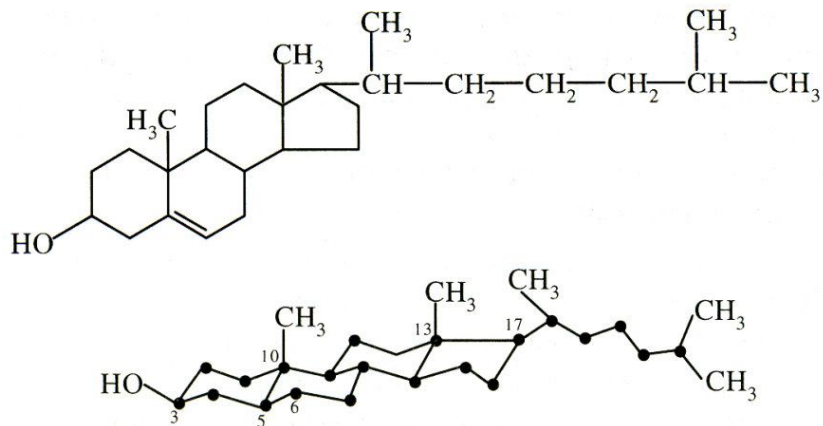
Кроме того, углеводородный хвост может содержать различное количество двойных связей. По наличию или отсутствию двойных связей в углеводородном хвосте различают: *насыщенные жирные кислоты* и *ненасыщенные жирные кислоты*, имеющие двойные связи между атомами углерода (-CH=CH-).

2. Сложные липиды – фосфолипиды, гликолипиды и липопротеины.

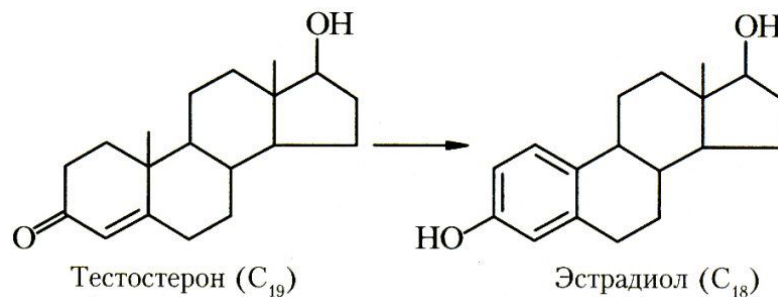
Фосфолипиды по своей структуре сходны с жирами, но в их молекуле один или два остатка жирных кислот замещены остатком фосфорной кислоты. Фосфолипиды являются составным компонентом клеточных мембран.

Липиды могут образовывать сложные соединения с веществами других классов, например с белками – **липопротеиды** и с углеводами – **гликолипиды**.





Форма молекулы холестерина



3. Стероиды – это липиды, не содержащие жирных кислот и имеющие особую структуру. К стероидам относятся гормоны, в частности кортизон, вырабатываемый корой надпочечников, различные половые гормоны, витамины А, D, Е, К и ростовые вещества растений. Стероид холестерин – важный компонент клеточных мембран.

2. Характеристика липидов

Жиры являются основным **запасающим веществом** у животных, а также у некоторых растений.

Они могут использоваться также в качестве **источника воды** (при окислении 1 кг жира образуется 1 кг 100 г воды). Это особенно ценно для пустынных животных, обитающих в условиях дефицита воды. Помимо воды, находящейся в пище, они используют **метаболическую** воду.



Жировой запас в горбе верблюда позволяет ему выжить в сухом и жарком климате пустыни.

2. Характеристика липидов

Одна из основных функций – *энергетическая*. При полном окислении 1 г жира выделяется 38,9 кДж энергии. То есть жиры дают более чем в 2 раза больше энергии по сравнению с углеводами. У позвоночных животных примерно половина энергии, потребляемой клетками в состоянии покоя, образуется за счет окисления жиров.



2. Характеристика липидов

Благодаря низкой теплопроводности липиды выполняют **защитную функцию**, т. е. служат для теплоизоляции организмов. Например, у многих позвоночных животных хорошо выражен подкожный жировой слой, что позволяет им жить в условиях холодного климата, а у китообразных он играет еще и другую роль – способствует **плавучести**.

Восковой налет на различных частях растений препятствует излишнему испарению воды, у животных он играет роль водоотталкивающего покрытия.



Пингвинов защищает от переохлаждения толстый слой подкожного жира.

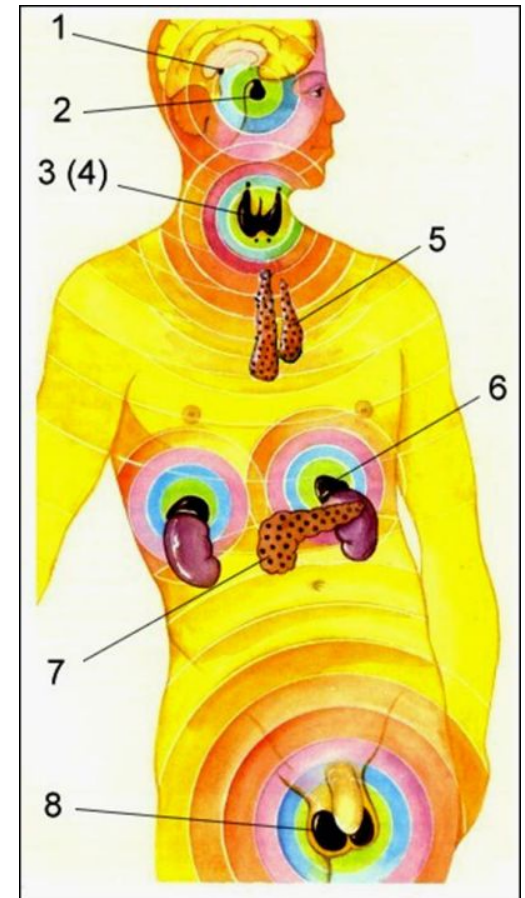
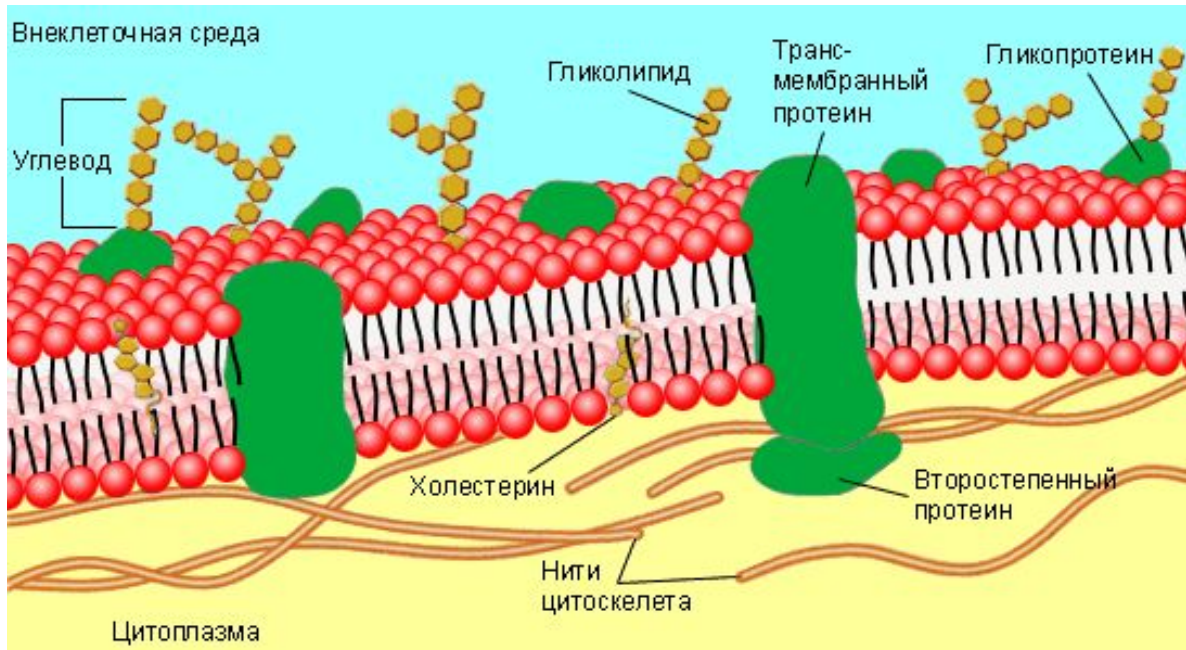


Запасы жира под кожей у тюленей защищают животных от переохлаждения и механических повреждений их тела.

2. Характеристика липидов

Липиды выполняют и **строительную функцию**, так как нерастворимость в воде делает их важнейшими компонентами клеточных мембран (фосфолипиды, липопротеины, гликолипиды, холестерин).

Многие производные липидов (например, гормоны коры надпочечников, половых желез, витамины А, D, Е, К) участвуют в обменных процессах, происходящих в организме. Следовательно, этим веществам присуща и **регуляторная функция**.



Наиболее распространенной является классификация липидов по их отношению к кислотному (или щелочному) гидролизу.

Щелочной гидролиз по сложноэфирной связи также называют **омылением**, поэтому липиды, которые подвергаются гидролизу, называют **омыляемыми**, а которые не подвергаются – **неомыляемыми**.

Большинство липидов являются омыляемыми, к неомыляемым относится небольшая, но многообразная группа липидов (терпены, стероиды).

Классификация липидов

ЛИПИД
Ы

ПРОСТЫЕ

СЛОЖНЫ
Е

Ацил-
глицерины

Воска

Фосфо-
липиды

Глико-
липиды

Стероиды

Глицеро-
фосфо-
липиды

Сфинго-
фосфо-
липиды

Глико-
сфинго-
липиды

Некоторые физиологически важные насыщенные жирные кислоты

Число атомов С	Тривиальное название	Систематическое название	Химическая формула соединения
6	Капроновая	Гексановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---COOH}$
8	Каприловая	Октановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---COOH}$
10	Каприновая	Декановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_8\text{---COOH}$
12	Лауриновая	Додекановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---COOH}$
14	Миристиновая	Тетрадекановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{12}\text{---COOH}$
16	Пальмитиновая	Гексадекановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{14}\text{---COOH}$
18	Стеариновая	Октадекановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{16}\text{---COOH}$
20	Арахидиновая	Эйкозановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{18}\text{---COOH}$
22	Бегеновая	Докозановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{20}\text{---COOH}$
24	Лигноцериновая	Тетракозановая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{22}\text{---COOH}$

Некоторые физиологически важные ненасыщенные жирные кислоты

Число атомов С	Тривиальное название	Систематическое название, включая местонахождение двойных связей	Химическая формула соединения
Моноеновые кислоты			
16	Пальмитиновая	9-гексадеценовая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---CH=}$ $\text{=CH---}(\text{CH}_2)_7\text{---COOH}$
18	Олеиновая	9-октадеценовая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_7\text{---CH=}$ $\text{=CH---}(\text{CH}_2)_7\text{---COOH}$
22	Эруковая	13-докозеновая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_7\text{---CH=}$ $\text{=CH---}(\text{CH}_2)_{11}\text{---COOH}$

Некоторые физиологически важные ненасыщенные жирные кислоты

Число атомов С	Тривиальное название	Систематическое название, включая местонахождение двойных связей	Химическая формула соединения
Диеновые кислоты			
18	Линолевая	9,12-октадекадиеновая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---CH=}$ $\text{=CH---CH}_2\text{---CH=}$ $\text{=CH---}(\text{CH}_2)_7\text{---COOH}$
Триеновые кислоты			
18	Линоленовая	9,12,15-октадекатриеновая	$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH=}$ $\text{=CH---CH}_2\text{---CH=}$ $\text{=CH---CH}_2\text{---CH=}$ $\text{=CH---}(\text{CH}_2)_7\text{---COOH}$

Некоторые физиологически важные ненасыщенные жирные кислоты

Число атомов С	Тривиальное название	Систематическое название, включая местонахождение двойных связей	Химическая формула соединения
Тетраеновые кислоты			
20	Арахидоновая	5, 8, 11, 14-эйкозатетраеновая	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---CH=}$ $=\text{CH---CH}_2\text{---CH=}$ $=\text{CH---CH}_2\text{---CH=}$ $=\text{CH---CH}_2\text{---CH=}$ $=\text{CH---}(\text{CH}_2)_3\text{---COOH}$
Пентаеновые кислоты			
22	Клупанодоновая	7,10,13,16,19-докозопентаеновая	$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH=}$ $=\text{CH---CH}_2\text{---CH=}$ $=\text{CH---CH}_2\text{---CH=}$ $=\text{CH---CH}_2\text{---CH=}$ $=\text{CH---CH}_2\text{---CH=}$ $=\text{CH---}(\text{CH}_2)_3\text{---COOH}$

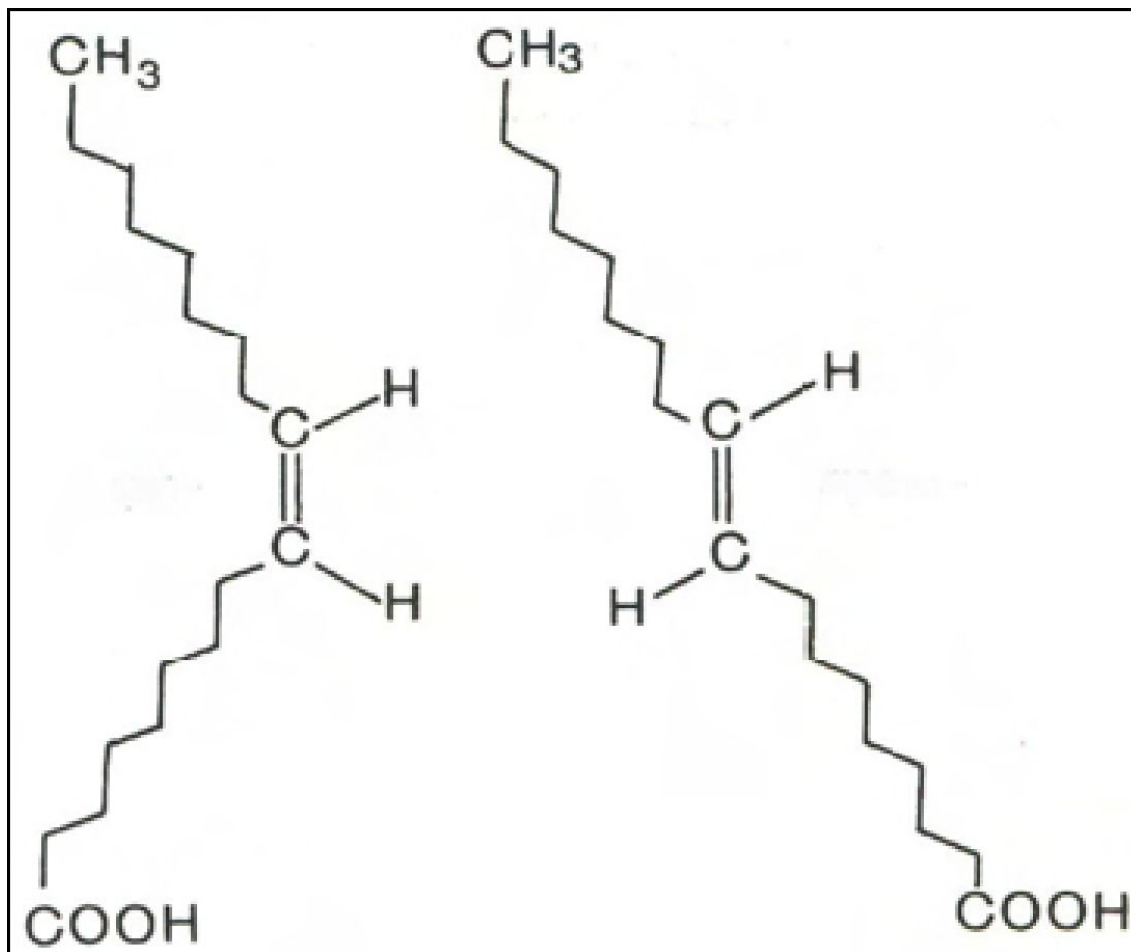
Общие свойства жирных кислот

- Жирные кислоты — это *монокарбоновые* кислоты (от 12 до 24 атомов углерода). Общая формула $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$.
- Жирные кислоты содержат четное число атомов углерода
- В липидах содержатся как *насыщенные*, так и *ненасыщенные* кислоты. Двойные связи в ненасыщенных кислотах всегда разделены одной метиленовой группой ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$). Их общая формула $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_n(\text{CH}_2)_k\text{COOH}$
- Природные ненасыщенные жирные кислоты имеют *цис-конфигурацию*, *транс-конфигурация* встречается редко.

*Стеариновая
кислота*

*Олеиновая
кислота*

*Элаидиновая
кислота*

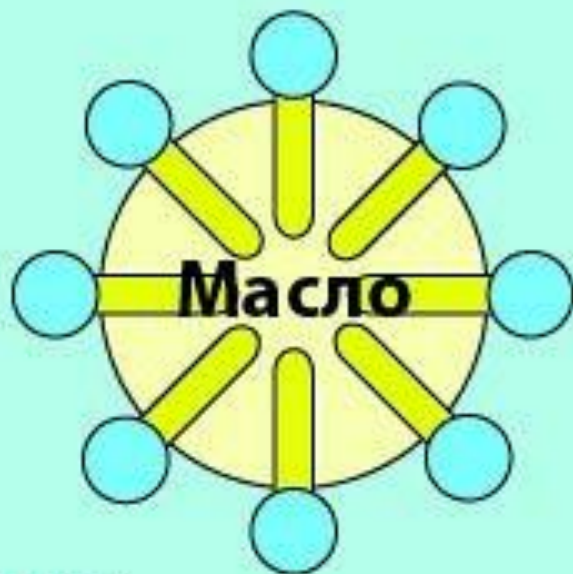


Некоторые свойства ненасыщенных высших жирных кислот (C18)

Кислота	Число двойных связей	Температура плавления, °C	Растворимость в этаноле, %
Стеариновая	0	70	2,5
Олеиновая	1	14	Неограничена
Линолевая	2	5	
Линоленовая	3	-11	

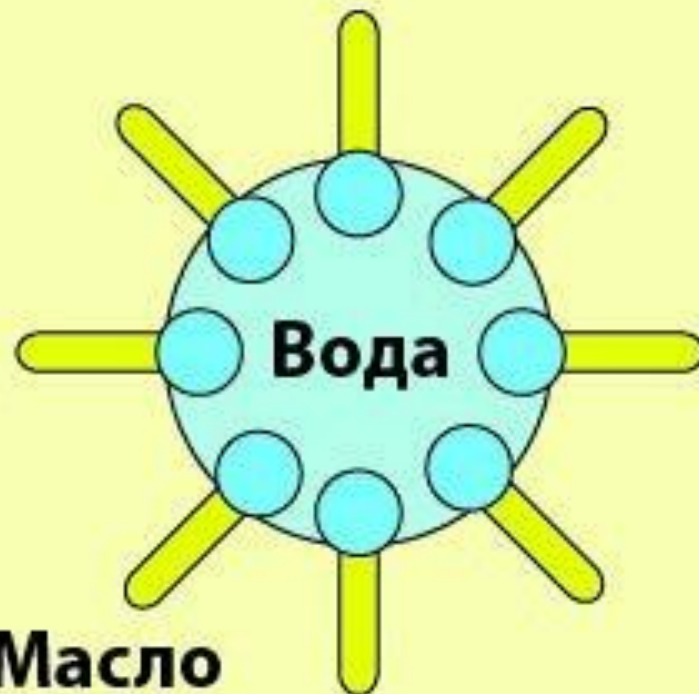
Конформация мицелл жирных кислот

Прямая эмульсия
Масло-в-Воде



Вода

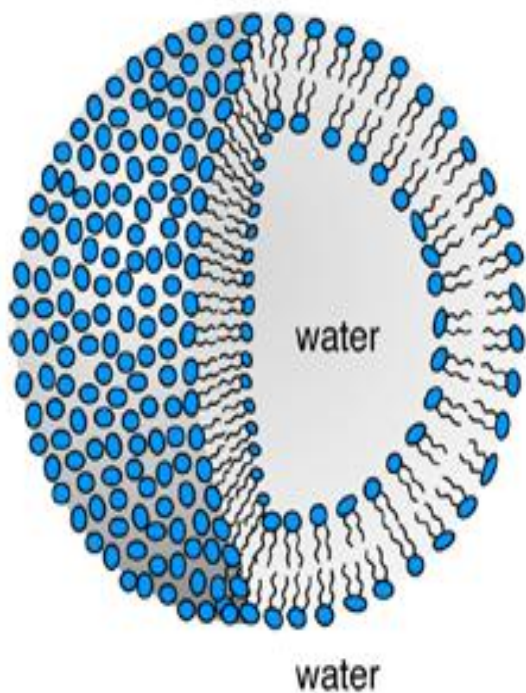
Обратная эмульсия
Вода-в-Масле



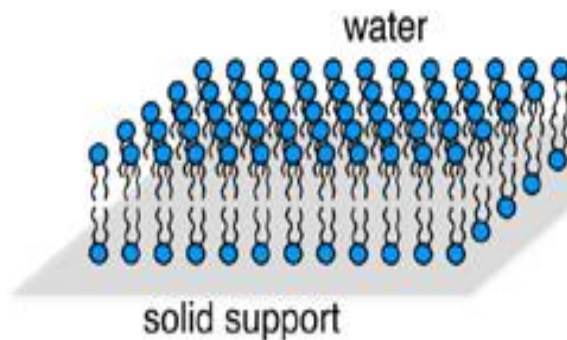
Масло

Фазы липидного бислоя

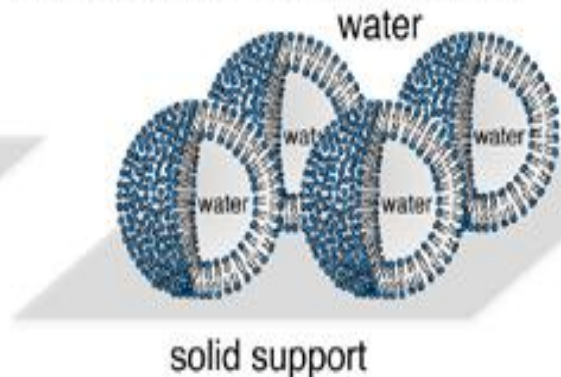
(A) Spherical vesicles



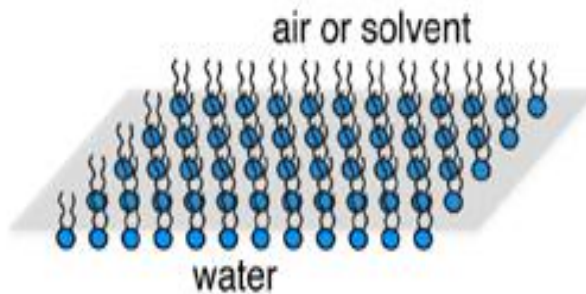
(B) Supported planar bilayers



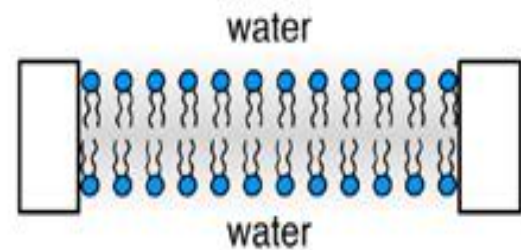
(D) Vesicles on planar support

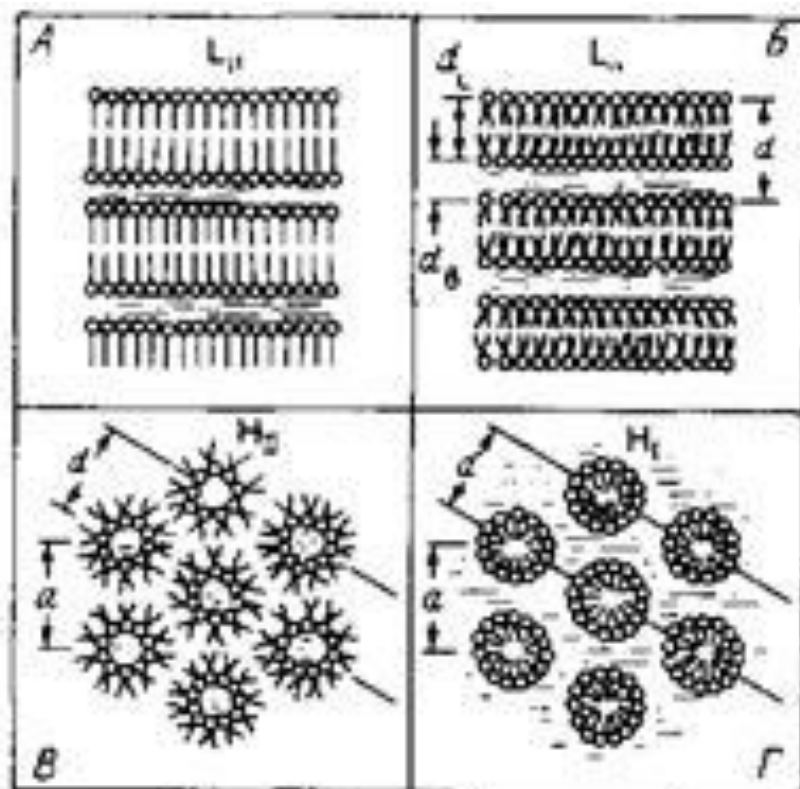


(C) Interfacial monolayers



(E) Unsupported planar bilayers





Схематическое изображение различных фаз водно-липидных систем [34].
 А. Ламеллярная гелевая фаза. Б. Ламеллярная жидкокристаллическая фаза. В. Гексагональная фаза типа II. Г. Гексагональная фаза типа I. Указаны различные параметры, которые можно измерить по данным дифракции рентгеновских лучей.

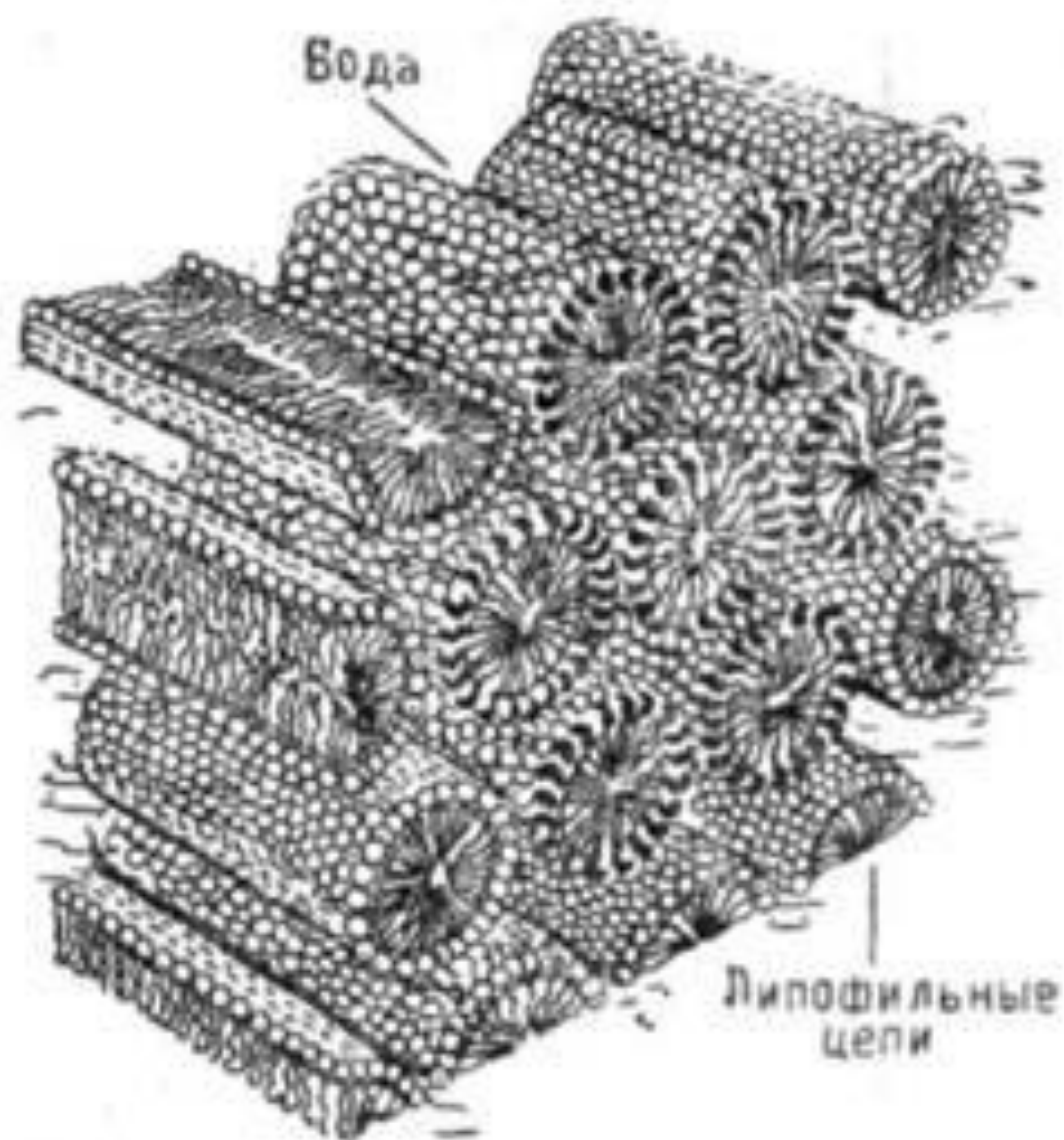
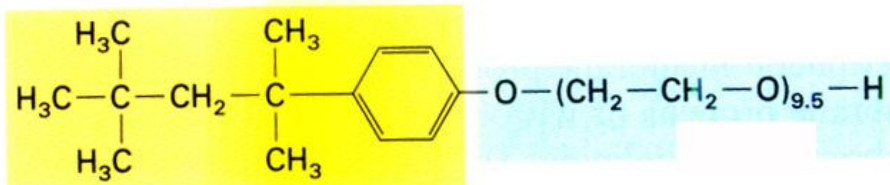
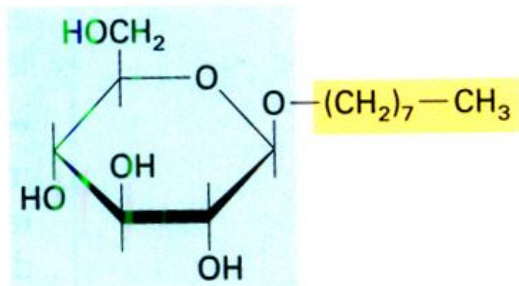


Рис. 11. Схема упаковки молекул в гексагональной фазе лиотропного жидкого кристалла.

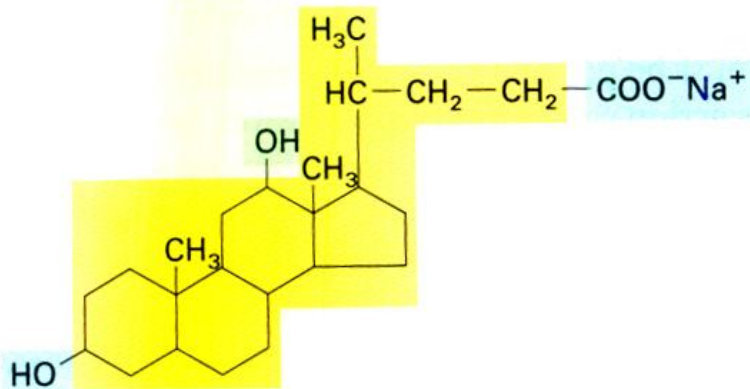
Поверхностно-активные вещества



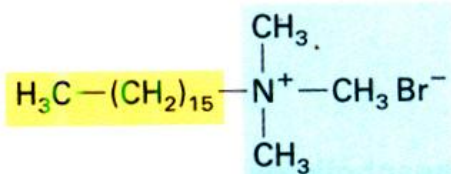
Тритон X-100
(полиэтилен(9,5)p-t-октилфенол)



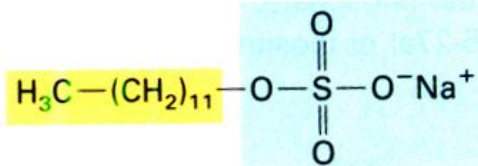
Октилгликозид
(октил- -D-глюкопиранозид)



Дезоксихолат натрия

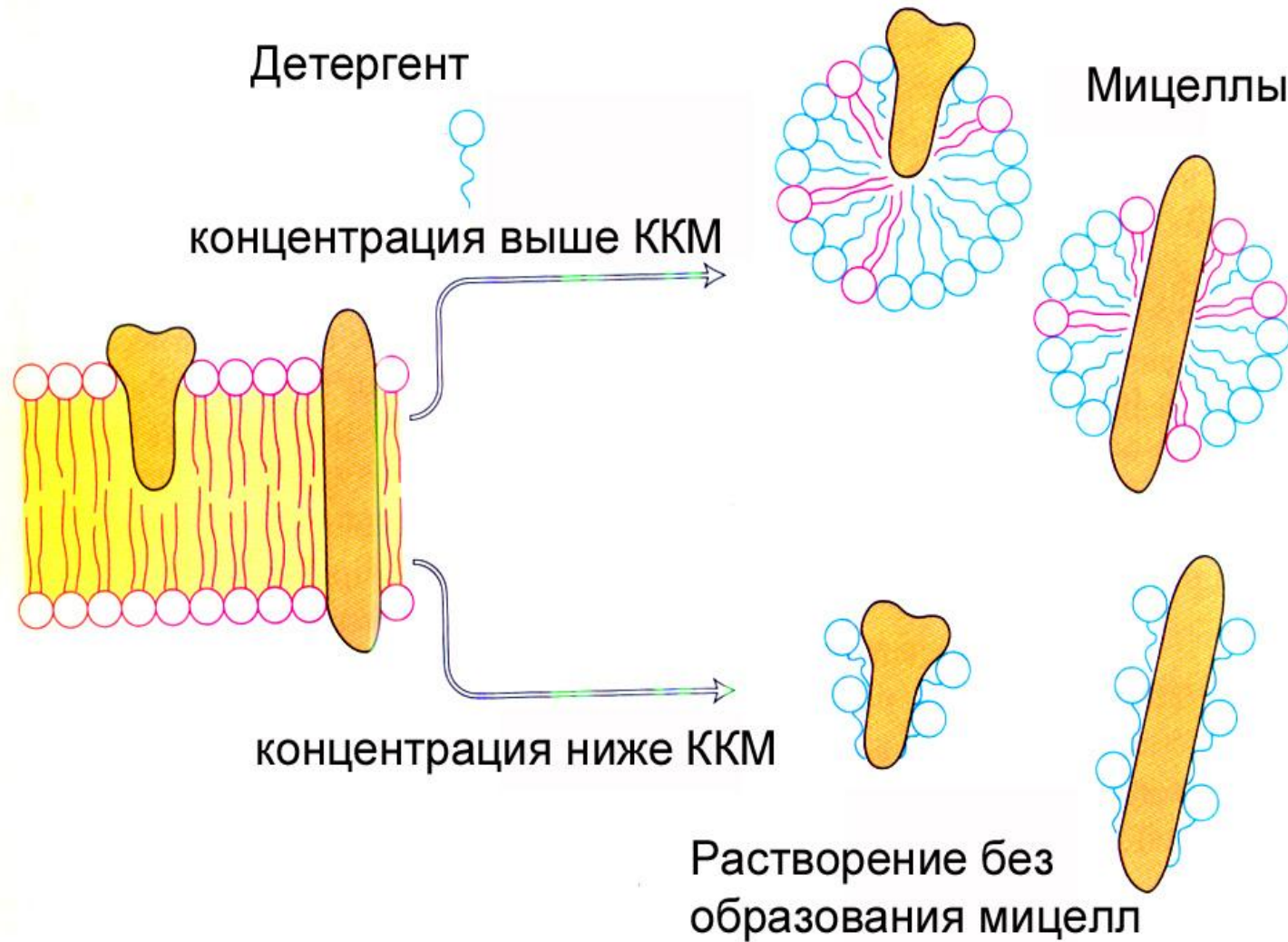


Цетилметиламмонийбромид

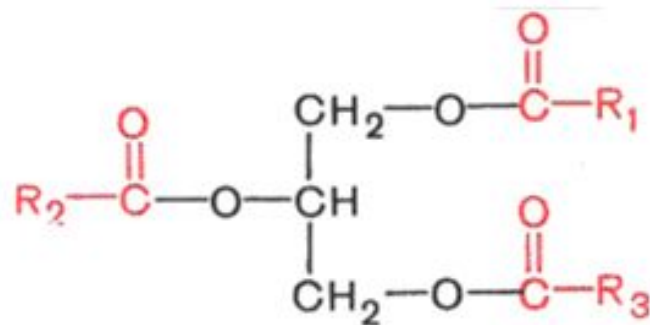
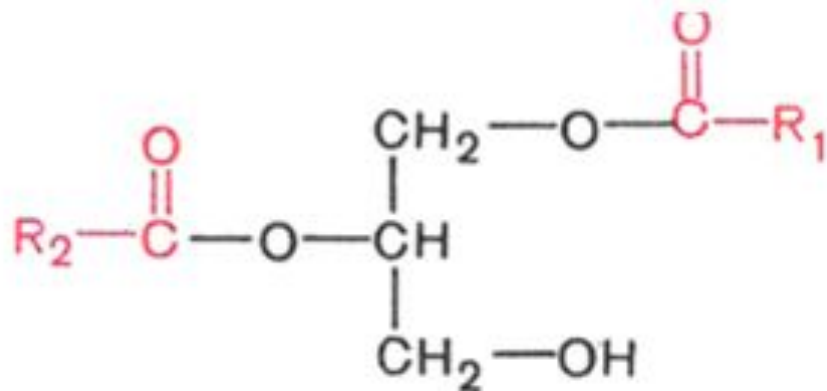
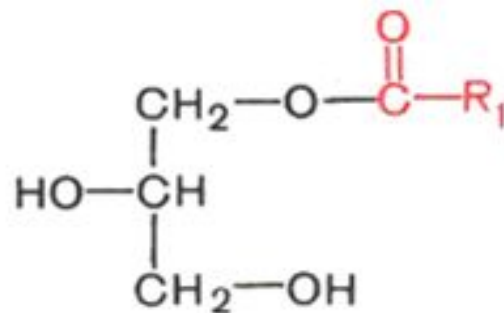
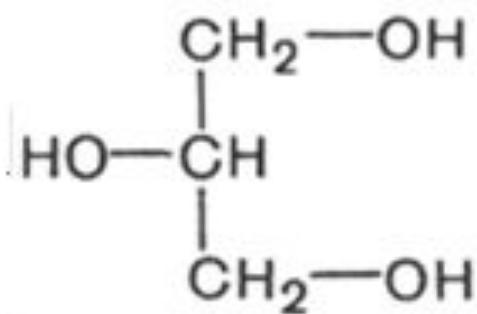


Додецилсульфат натрия

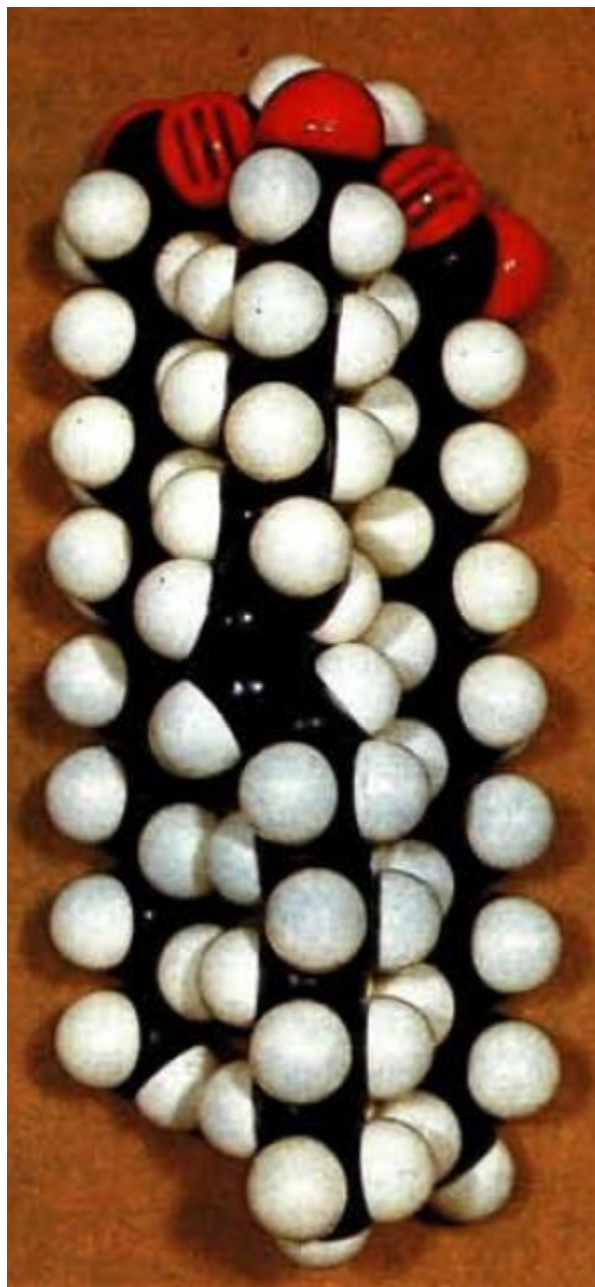
Действие детергентов на мембраны



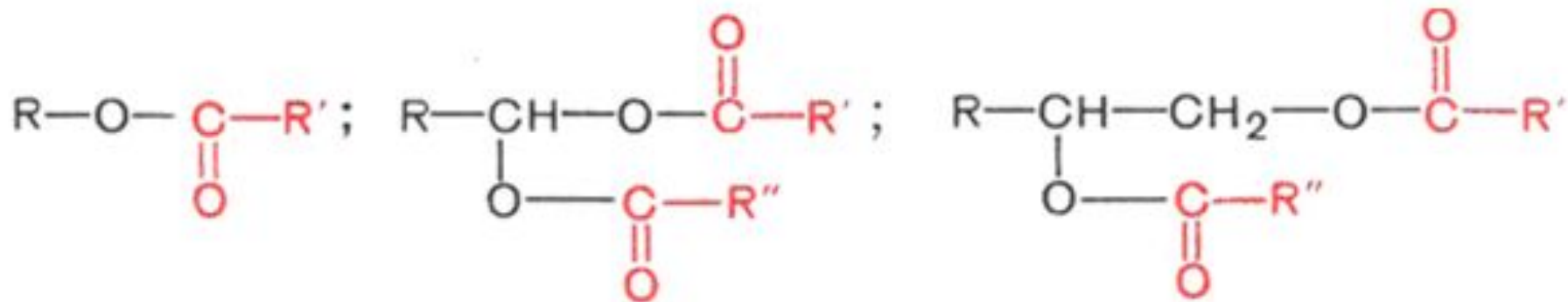
Ацилглицерины, или нейтральные липиды, — сложные эфиры высших жирных кислот и трехатомного спирта глицерина (глицериды). Могут образоваться: моноглицерины, диглицерины и триглицерины.



Триглицерин

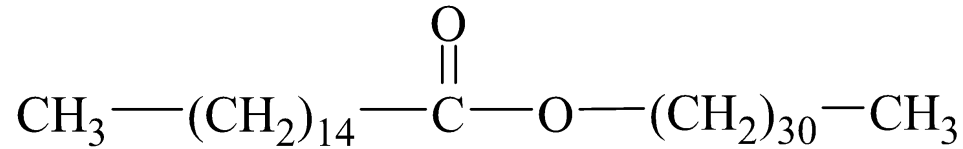


Воска – сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных или двухатомных спиртов с числом углеродных атомов от 16 до 22. Их общие формулы можно представить так:



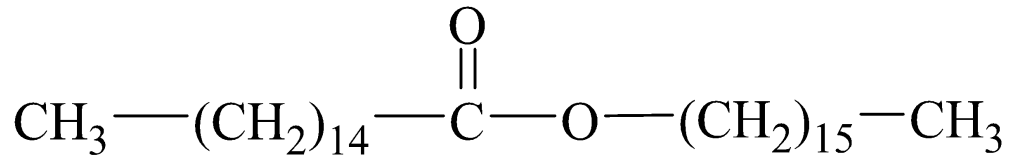
Пчелиный воск

мирициловый эфир пальмитиновой кислоты



Спермацет

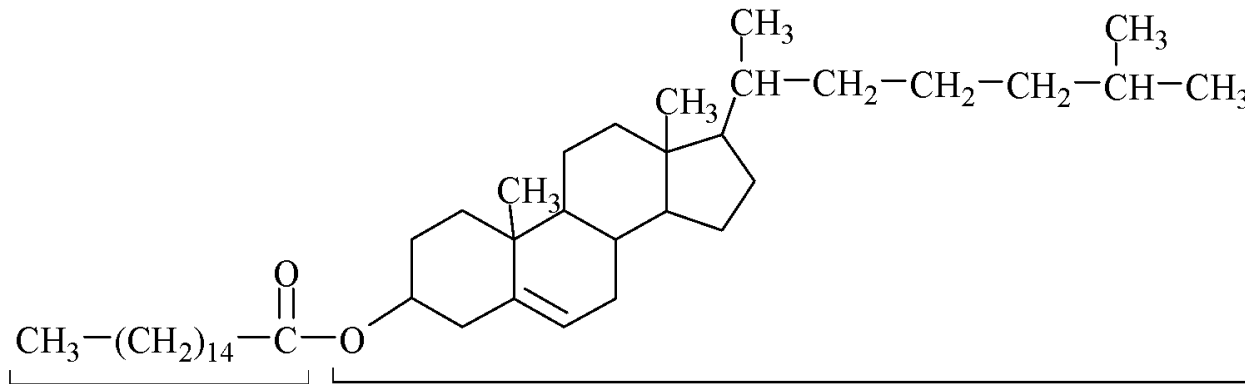
цетиловый эфир пальмитиновой кислоты



Спермацет выделяют из спермацетового жира, содержащегося в полостях черепной коробки кашалотов.

Ланолин

(шерстный жир) получают при промывке шерсти овец



i ñòàòî ê
ï àëüì è òèí î âî é
ê è ñëí òù

i ñòàòî ê õî ëãñòàððéí à

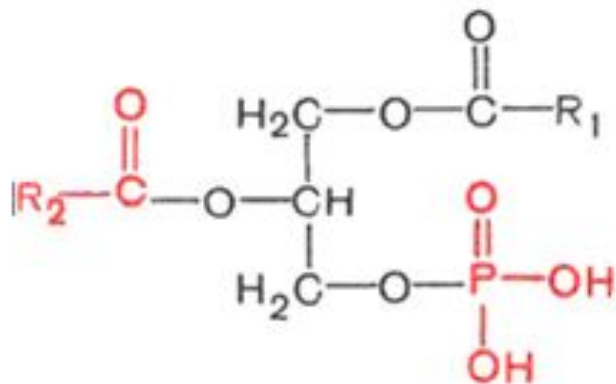
Фосфолипиды - сложные эфиры многоатомных спиртов (глицерина или сфингозина) с высшими жирными кислотами и фосфорной кислотой

Фосфолипиды

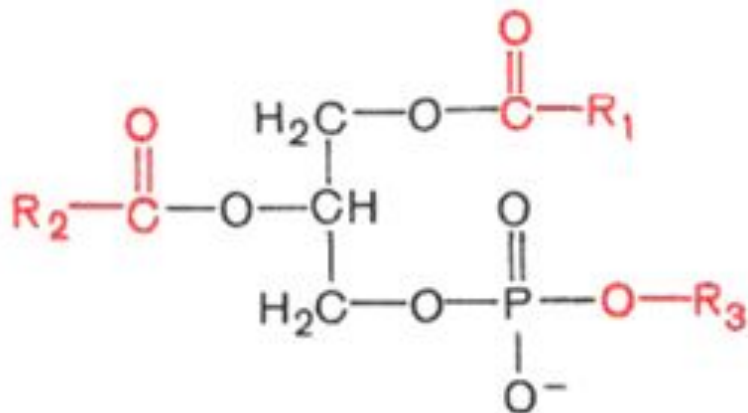
Глицеро-
фосфолипиды

Сфинго-
фосфолипиды

Глицерофосфолипиды - производные фосфатидной кислоты. В их составе: глицерин, жирные кислоты, фосфорная кислота и еще одна группировка - R_3 , присоединенная фосфодиэфирной связью к фосфотидной кислоте



- *Фосфатидная кислота*



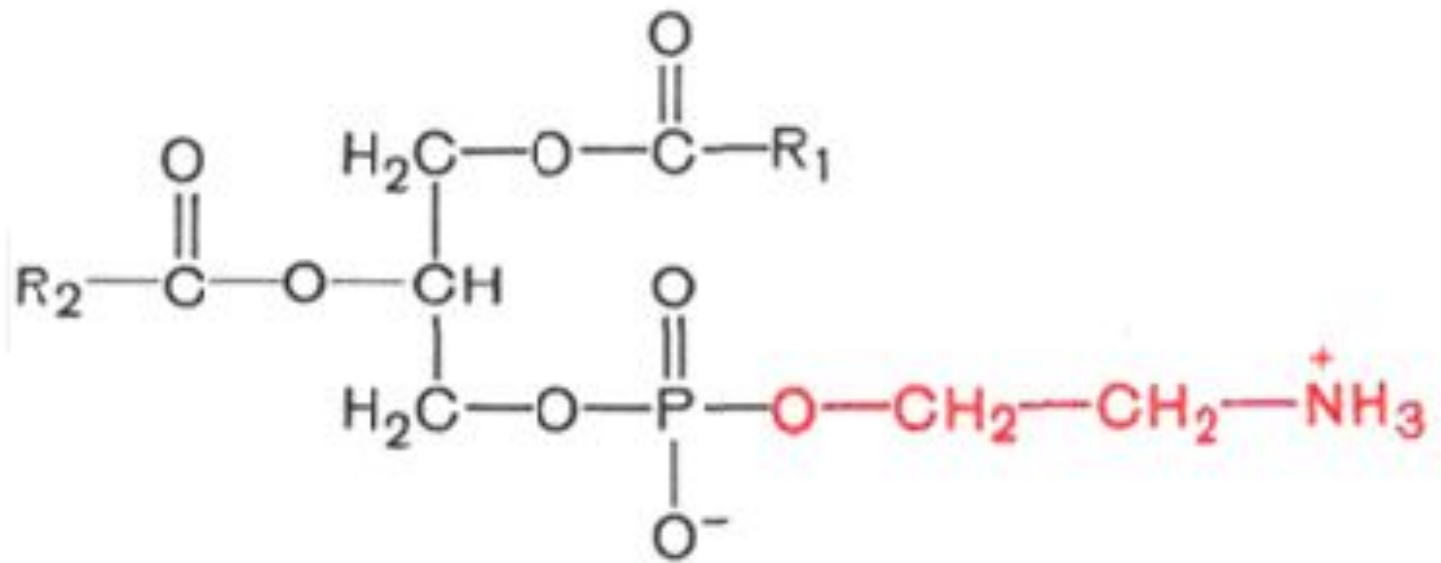
- *Глицерофосфолипид*

*Фосфатидная
кислота*

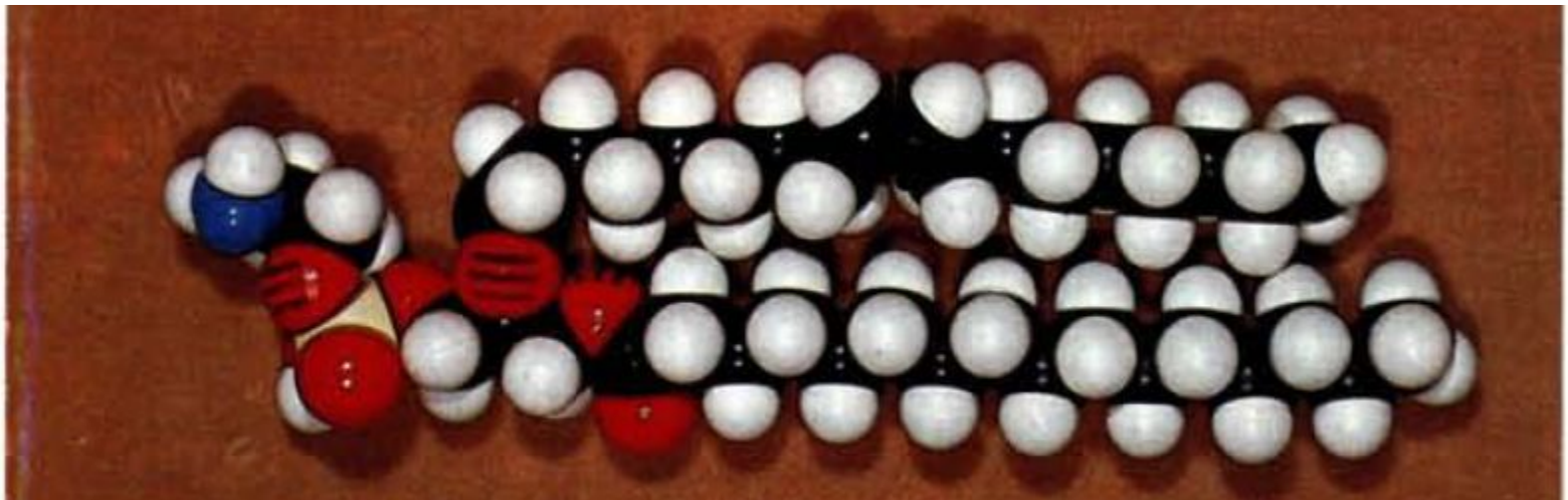


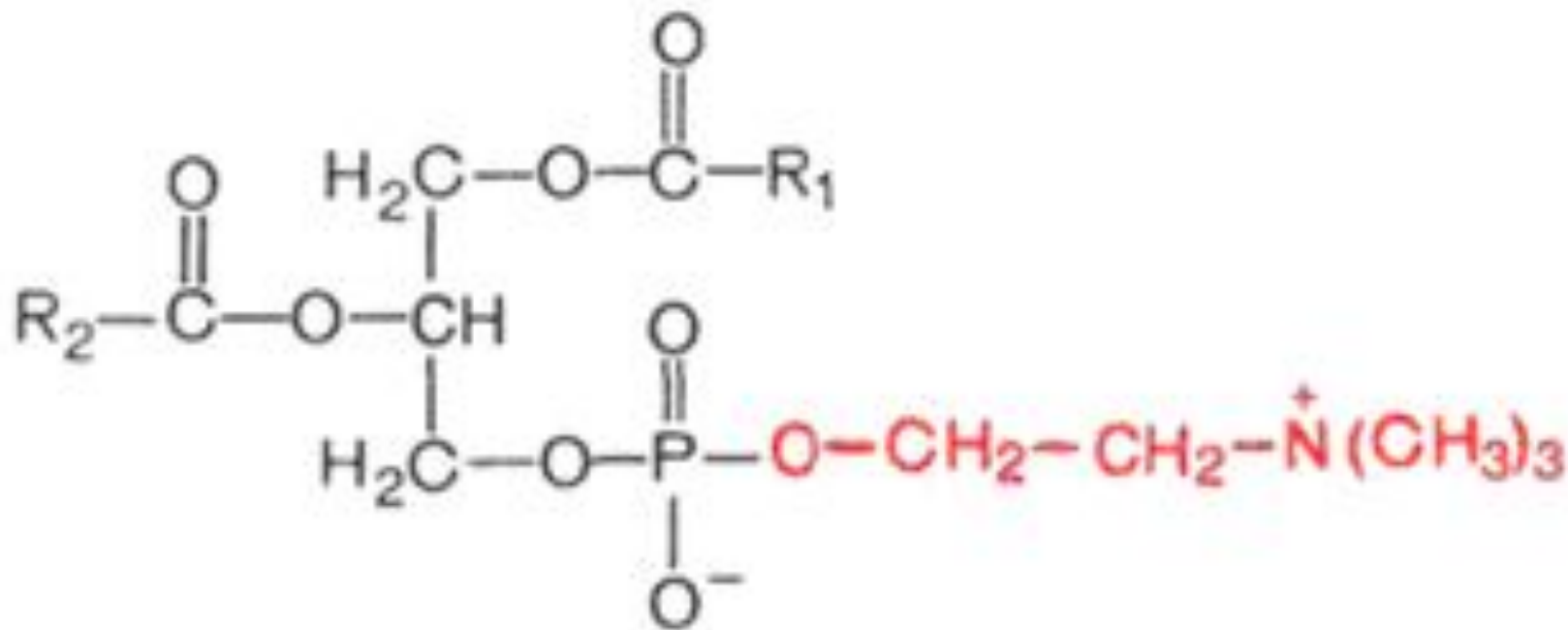
Группы (подклассы) глицерофосфолипидов:

- фосфатидилэ**таноламин** (кефалин)
- фосфатидил**холин** (лецитин)
- фосфатидил**серин**
- Фосфатидили**нозит**
- фосфатидил**глицерин**
- кардиолипин
- плазмалогены

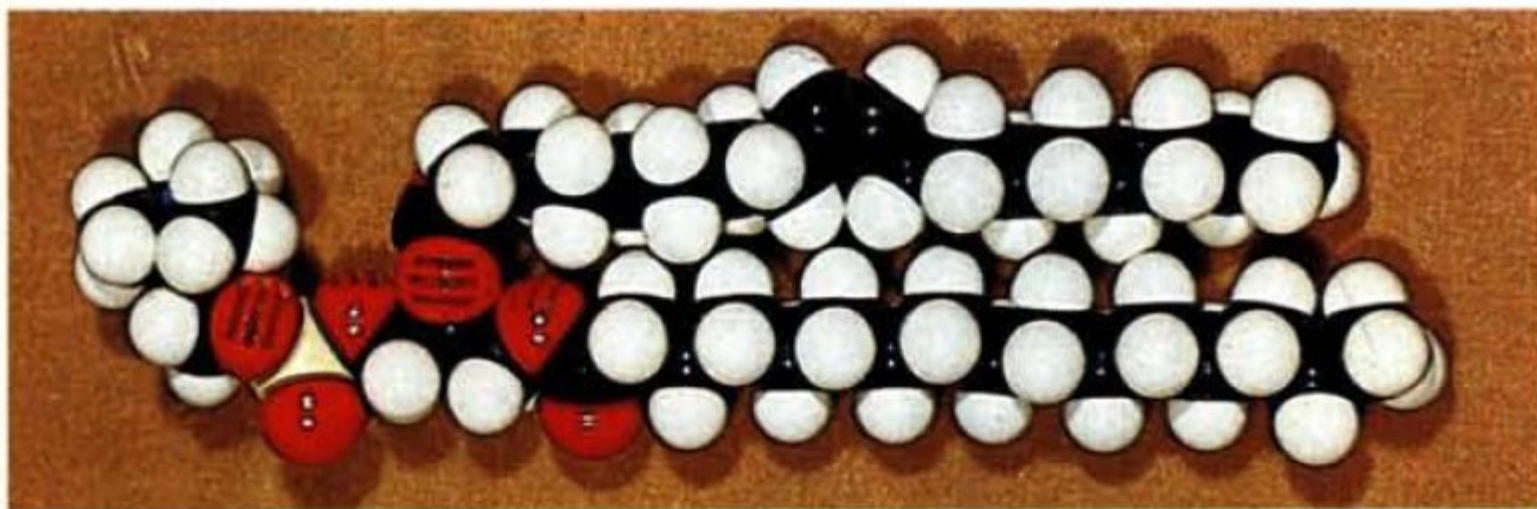


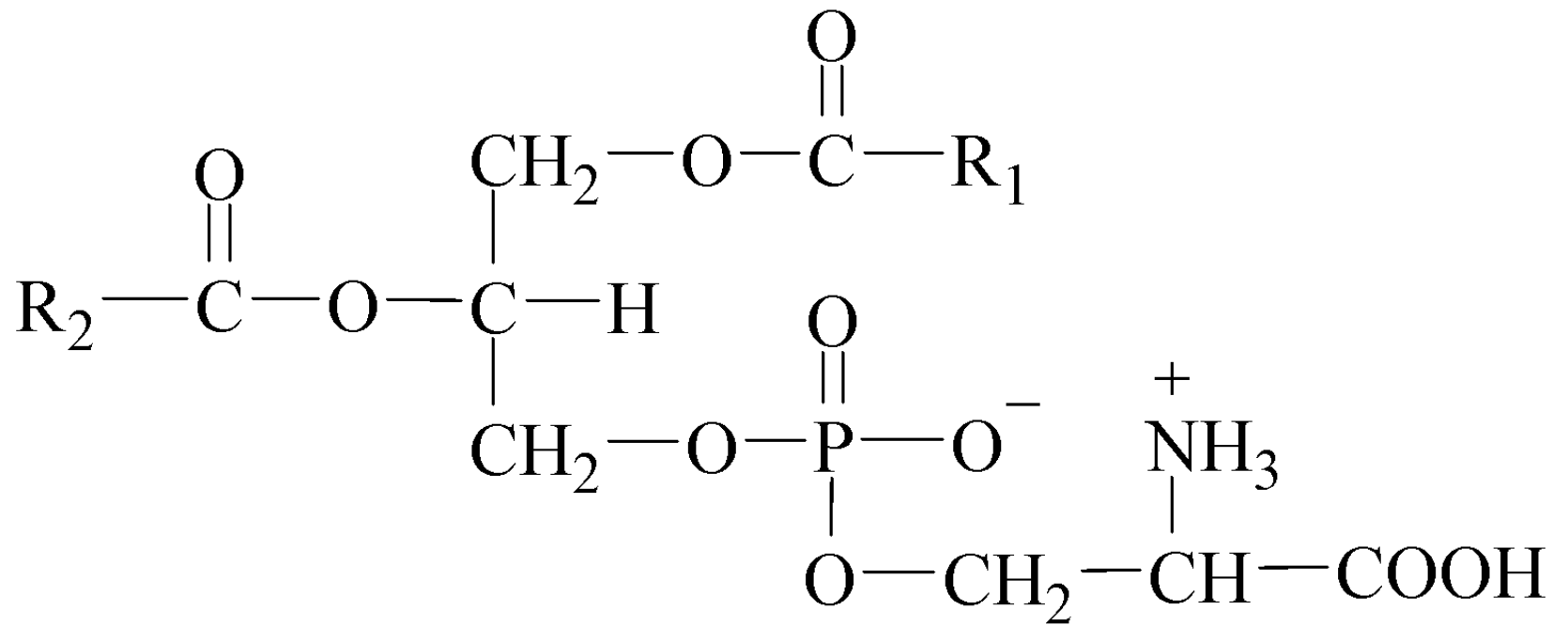
Фосфатидилэтаноламин





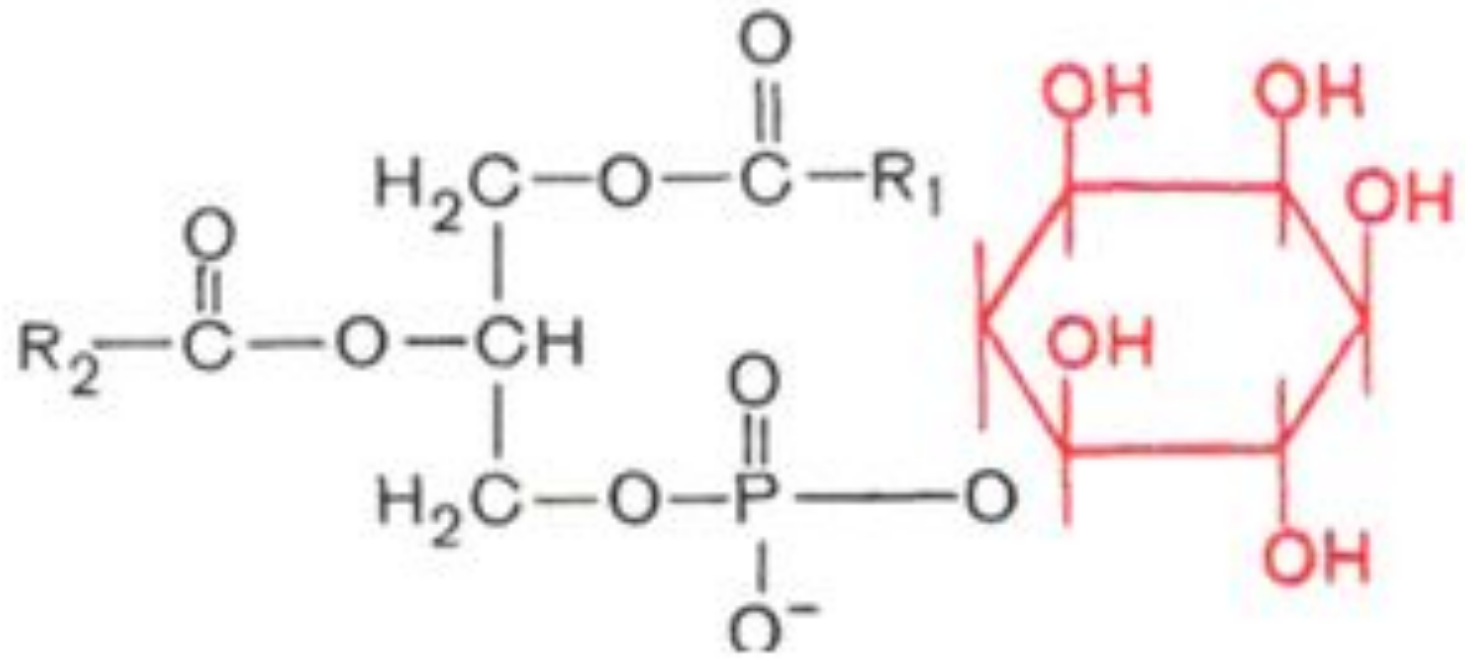
Фосфатидилхолин (лецитин)



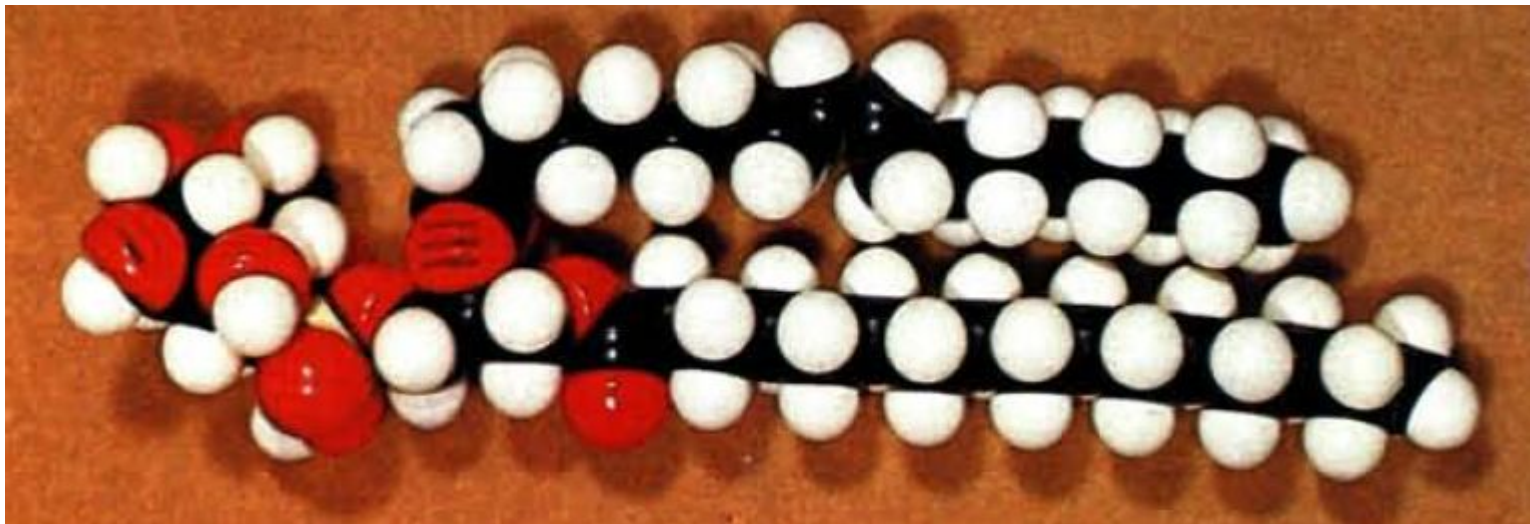


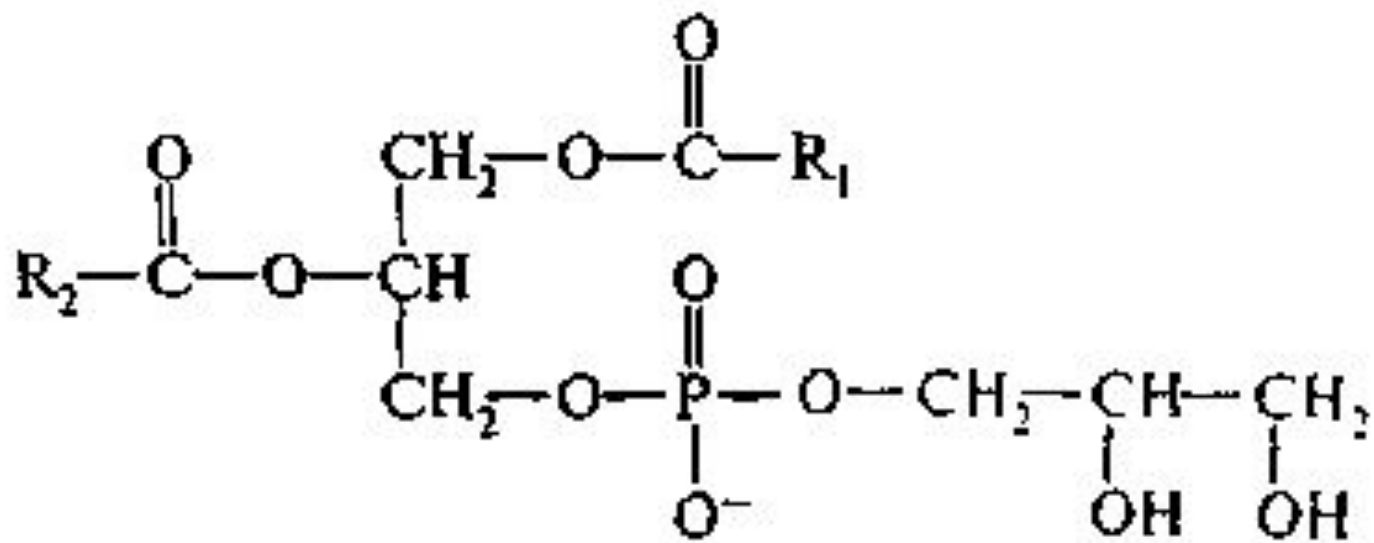
Фосфатидилсерин



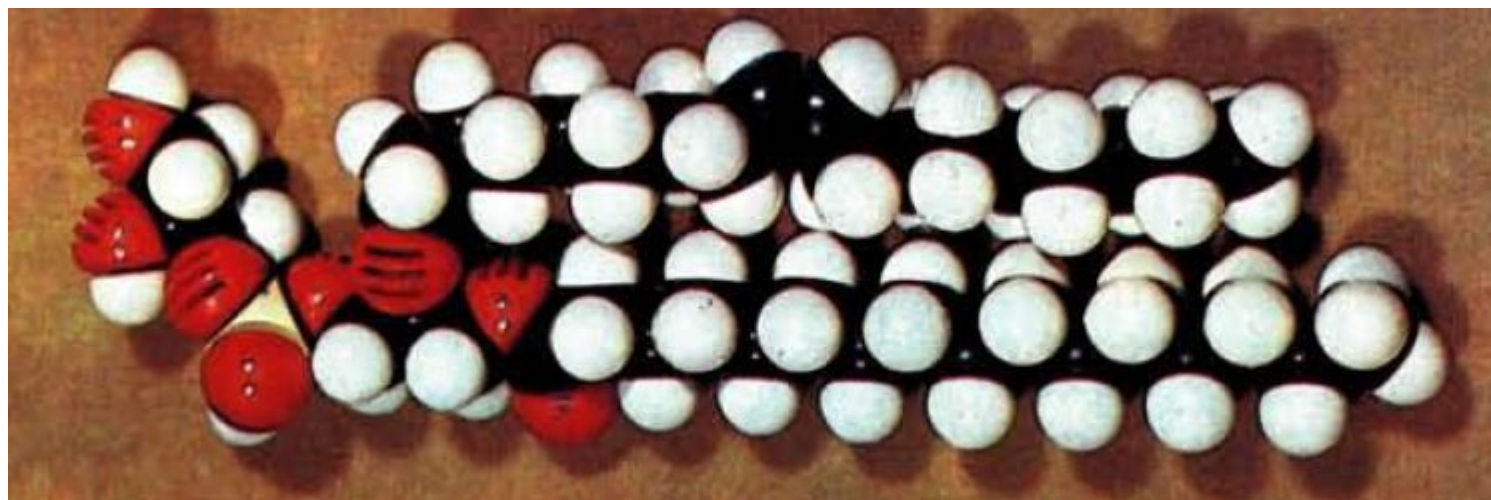


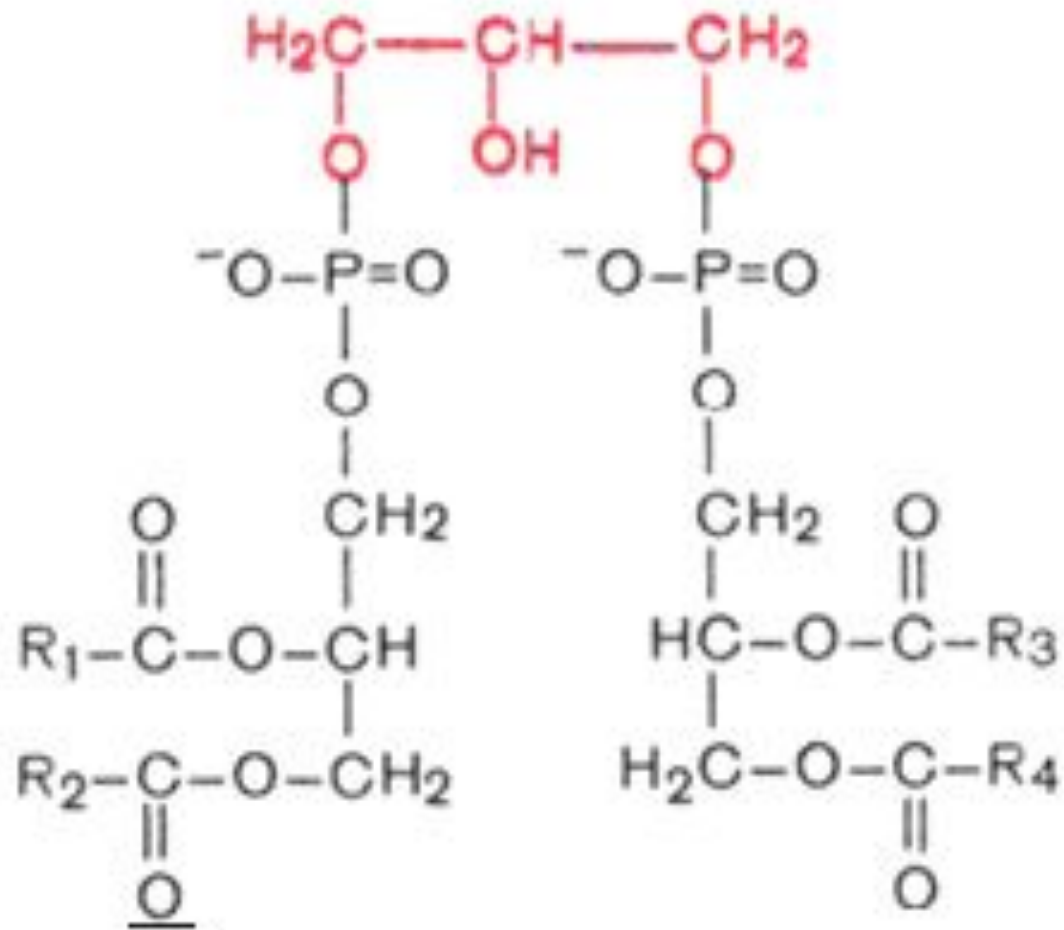
Фосфатидилинозит



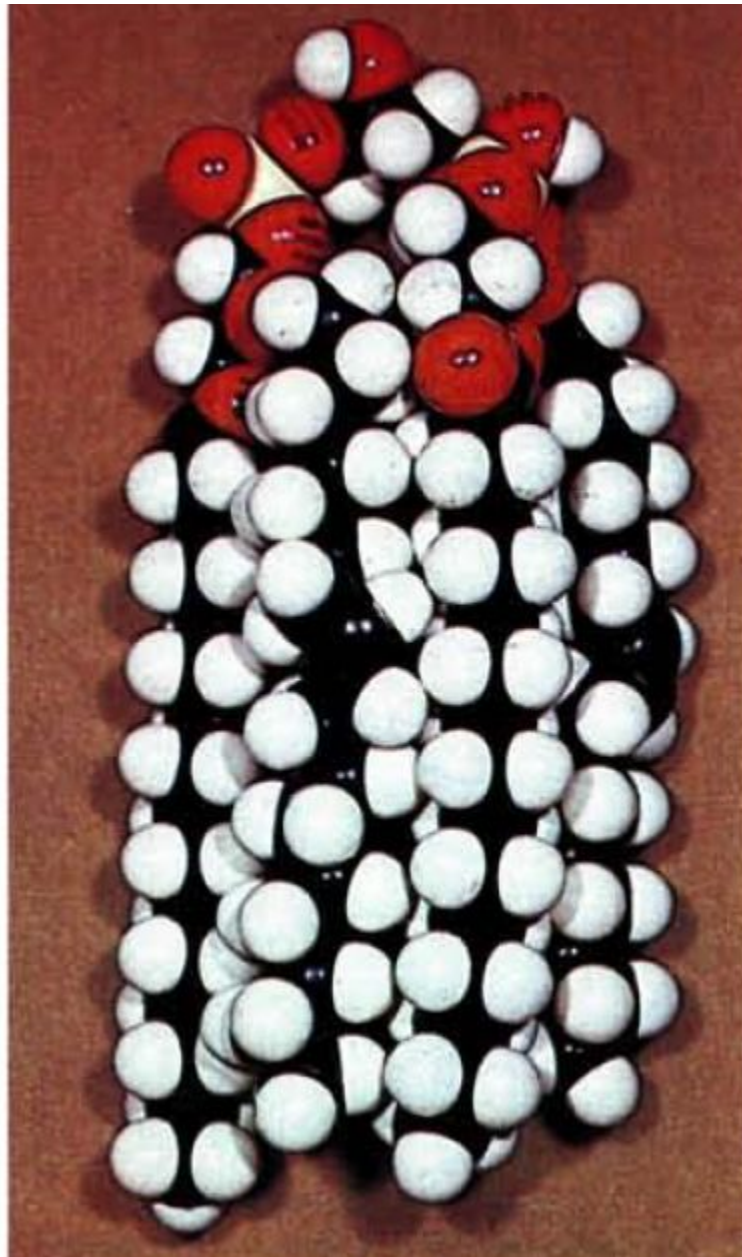


Фосфатидилглицерин

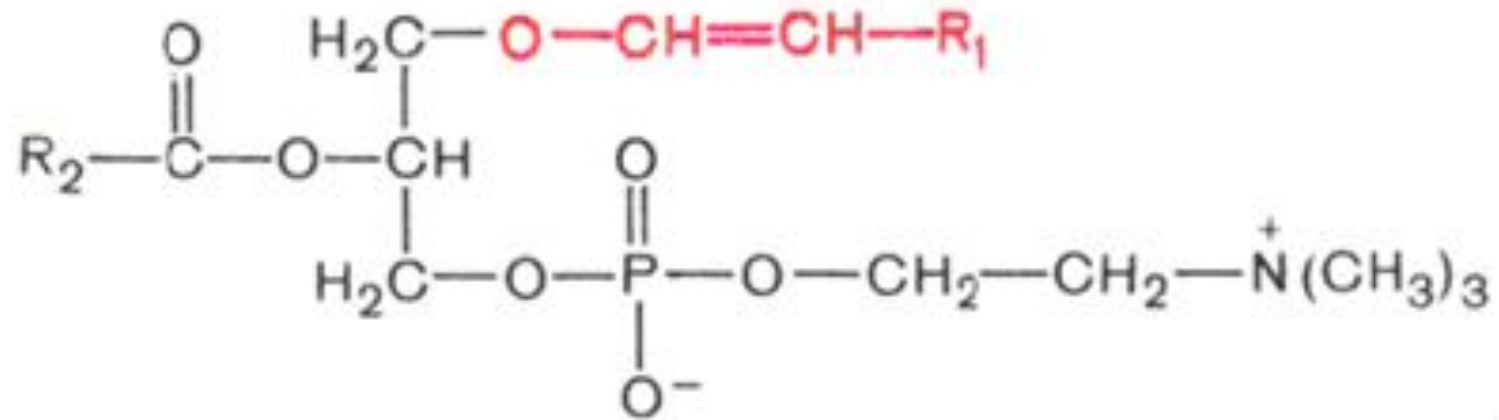




Кардиолитин



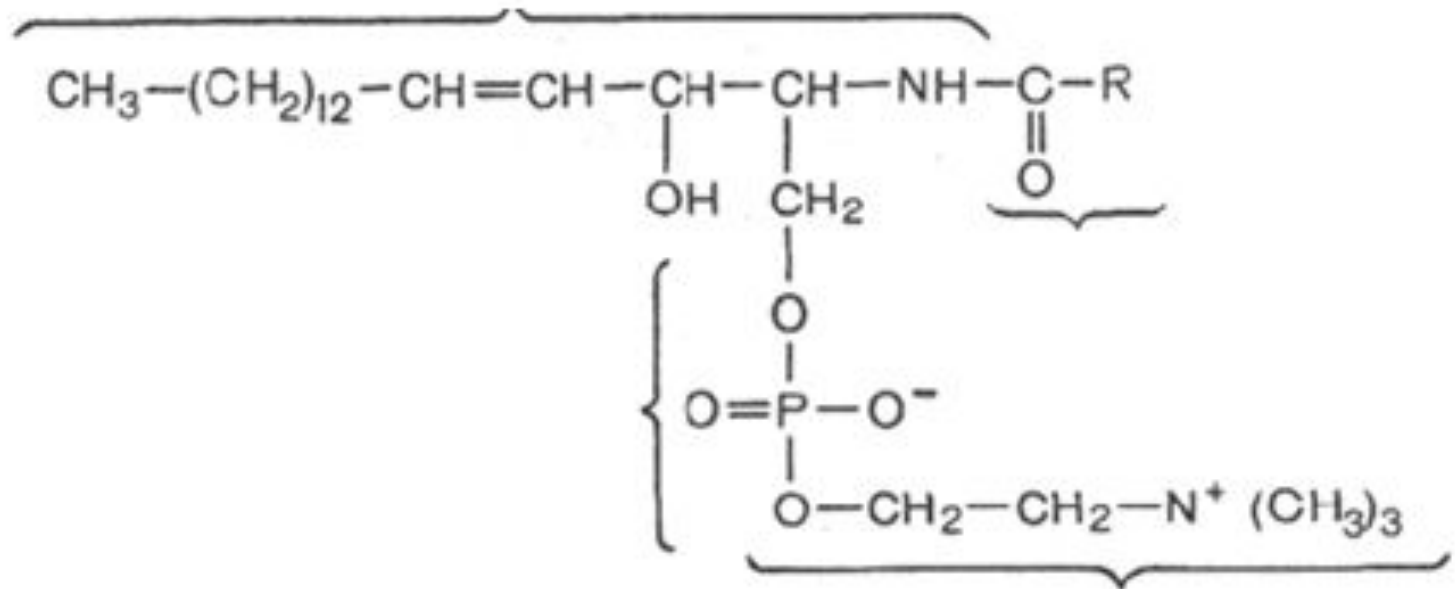
Фосфатидальхолин (плазмалоген)



Основные подклассы плазмалогенов:

- фосфатидальхолины
- фосфатидальэтноламины
- фосфатидальсерины

Сфингомиелин

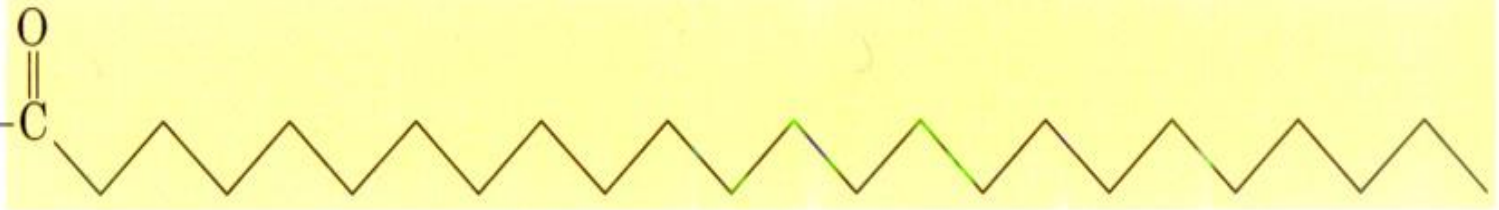
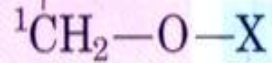
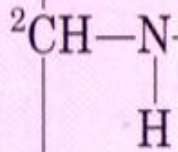
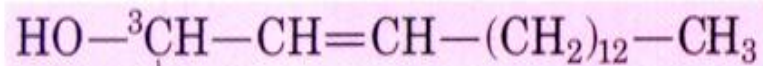


Состав сфингомиелина:

- жирная кислота;
- дигидроксиаминоспирт сфингозин;
- азотистое основание (чаще это холин);
- фосфорная кислота.

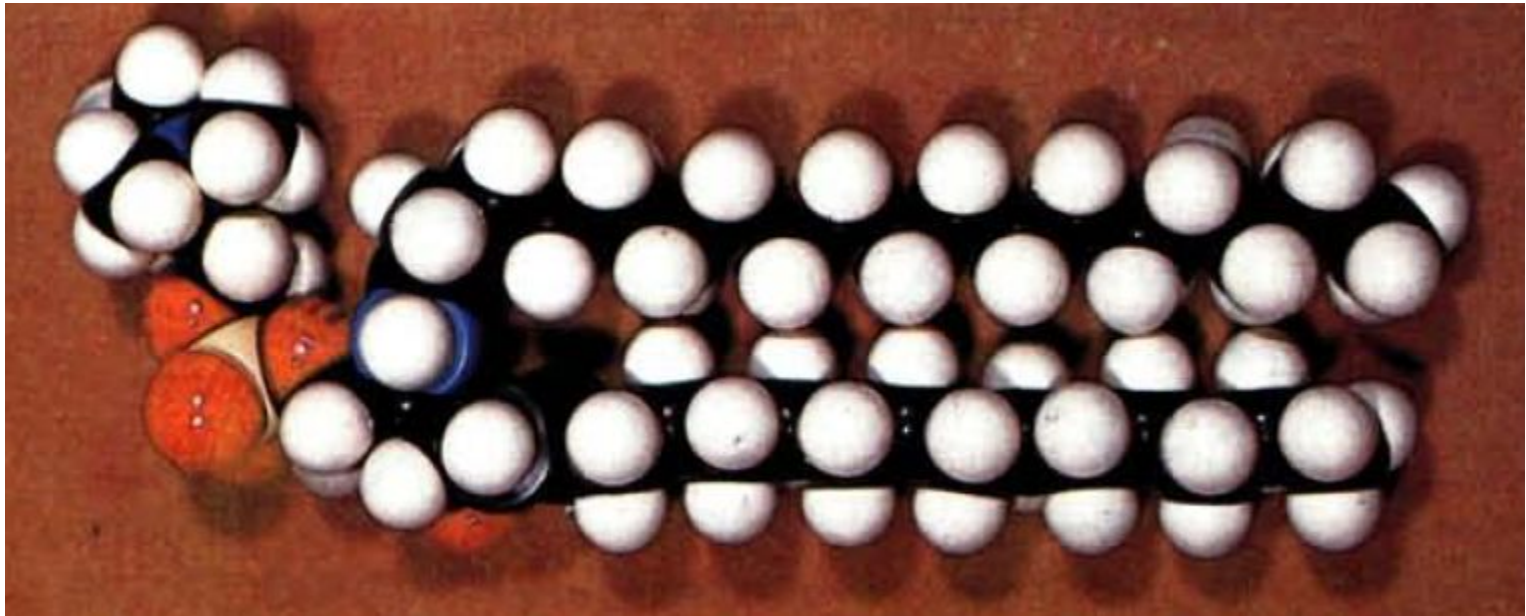
Сфингомиелин

Сфингозин – аминспирт, содержащий 18 атомов С



Жирная кислота

X – H, фосфохолин или сахара



Гликолипиды (гликосфинголипиды) - производные церамидов, спиртовая группа которых гликозилирована остатками одного или нескольких углеводов (*церамид – соединение, которое образуется при ацилировании H_2N -группы сфингозина жирной кислотой*)

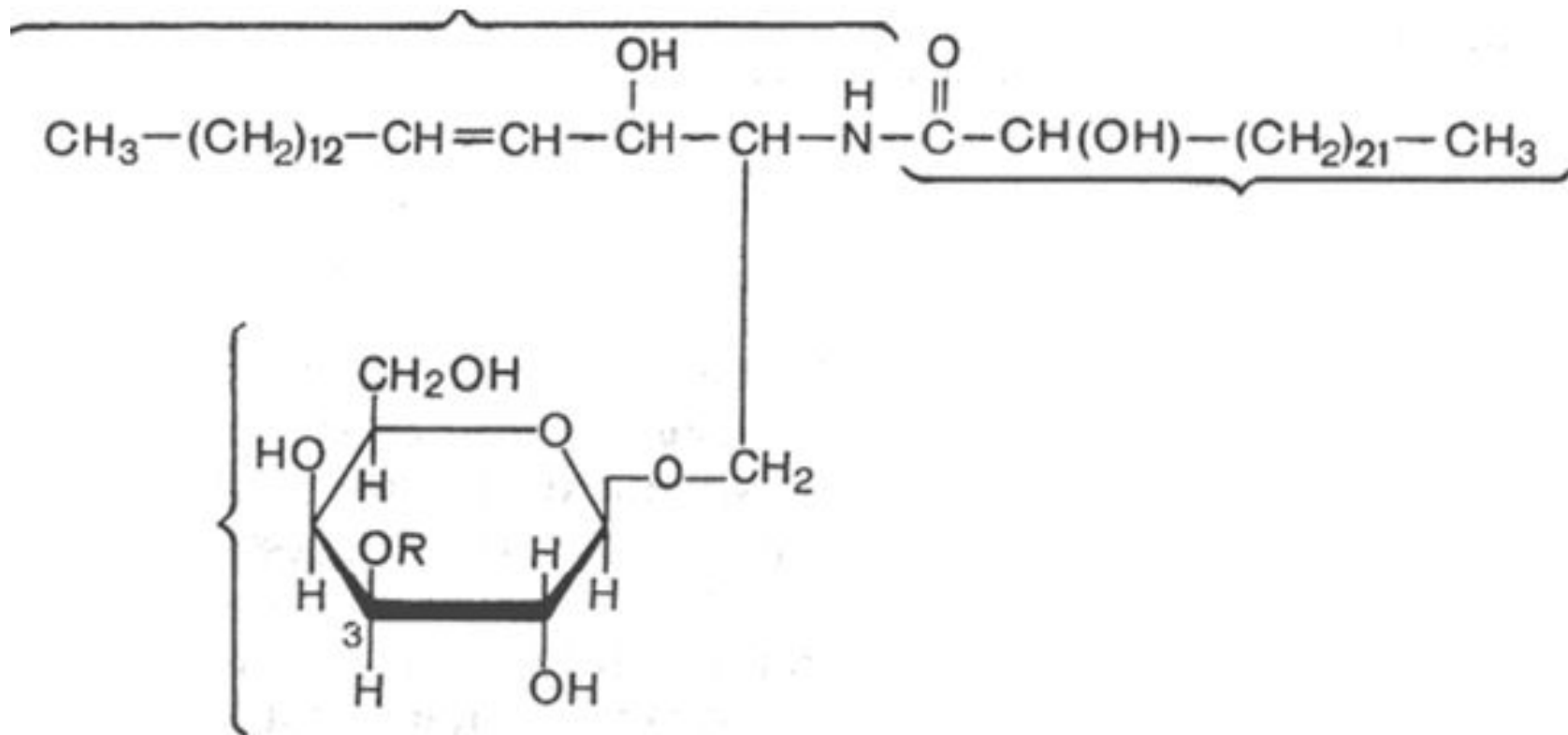
**Глико-
сфинголипиды**

цереброзиды

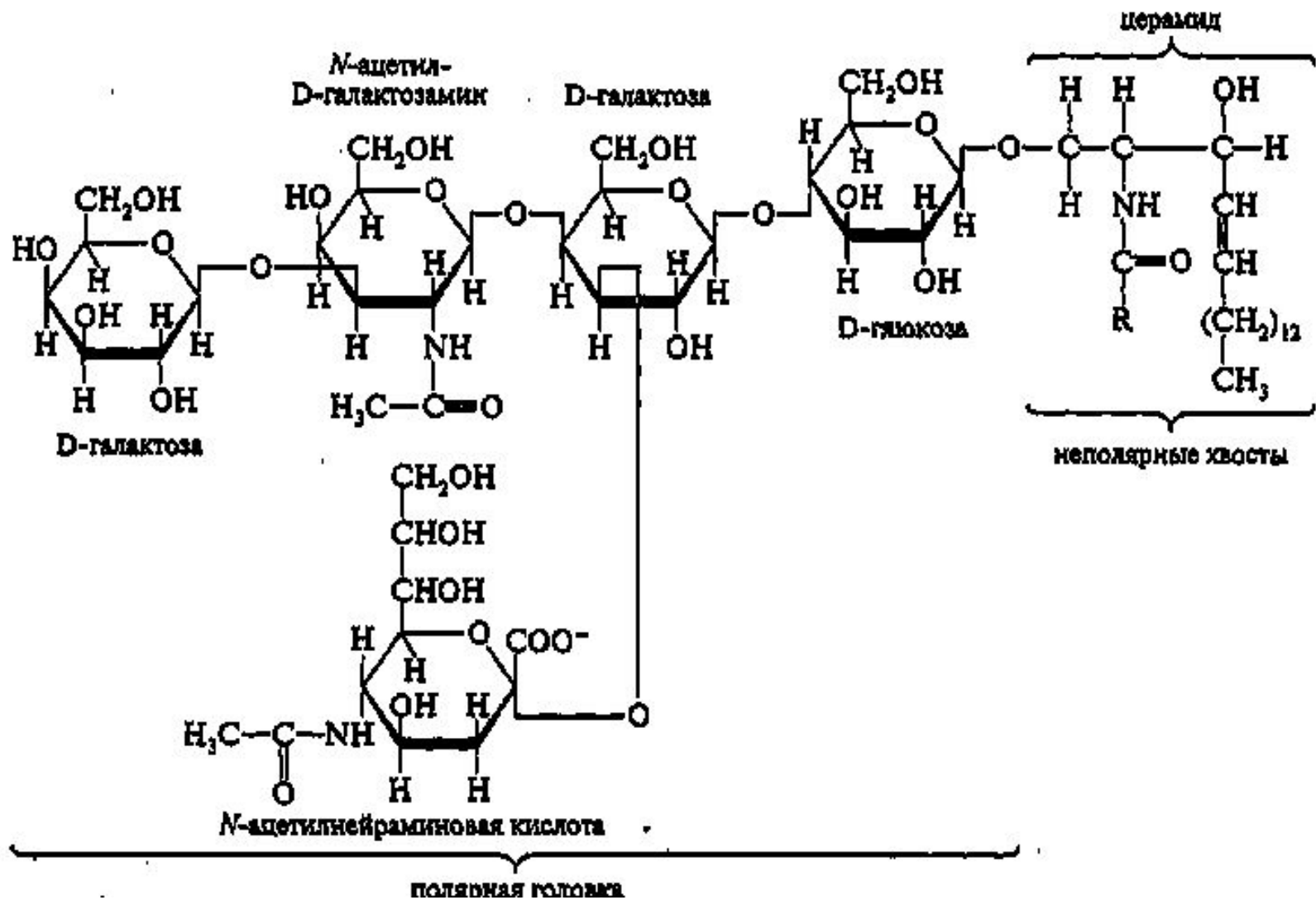
ганглиозиды

галактозилцерамиды

глюкозилцерамиды



Структура галактозилцерамида



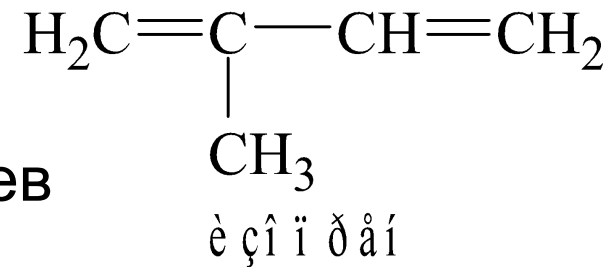
Структура ганглиозидов

Неомыляемые липиды

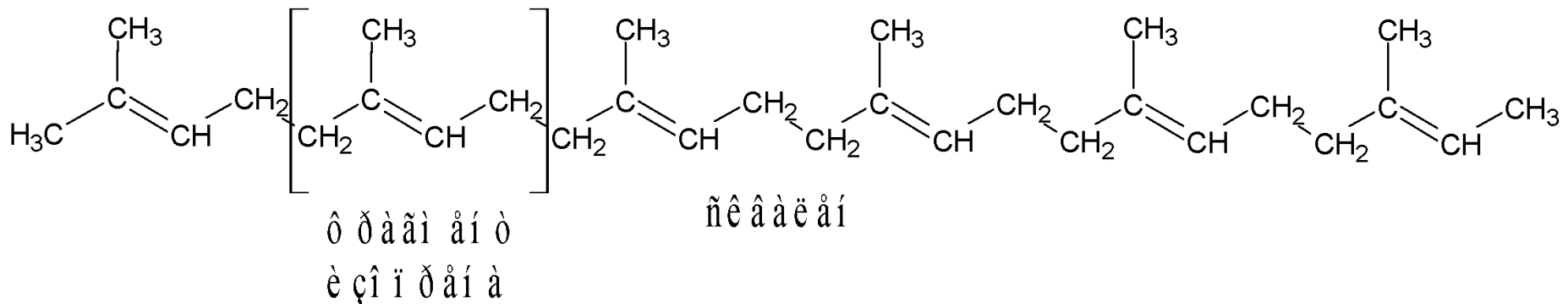
К неомыляемым относят липиды, которые при гидролизе не образуют карбоновых кислот или их солей. Неомыляемая липидная фракция содержит вещества двух основных типов: **стероиды** и **терпены**. Первые преобладают в липидах животного происхождения, вторые – в липидах растений. Например, терпенами богаты эфирные масла растений: герани, розы, лаванды и др., а также смола хвойных деревьев.

Терпен

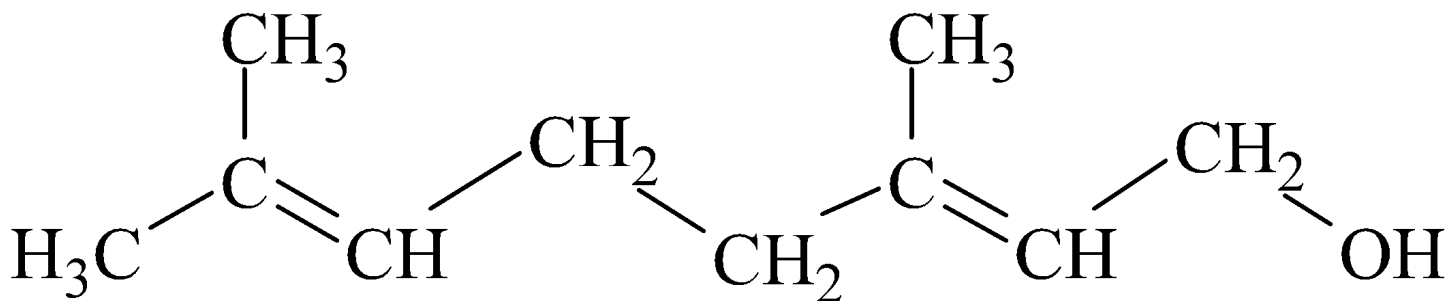
Под этим названием объединяют углеводороды, углеродный скелет которых построен из двух и более звеньев **изопрена** (2-метилбутадиена-1,3):



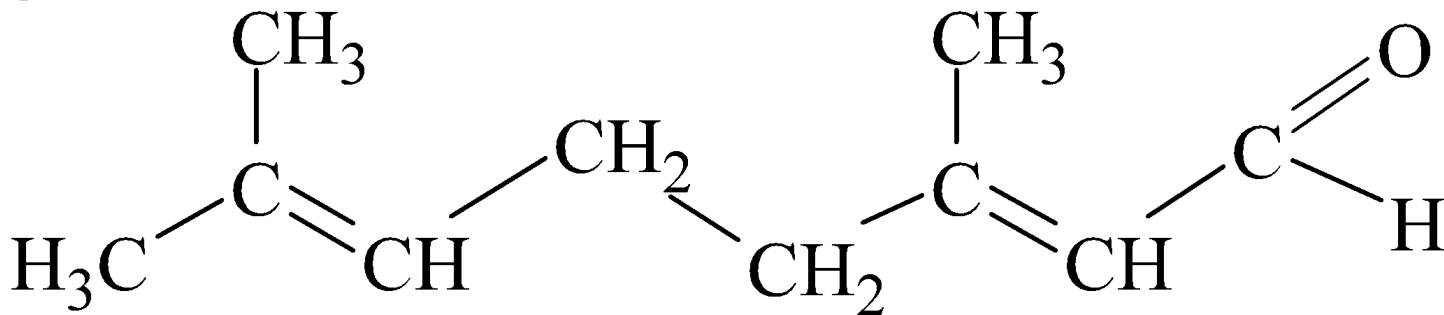
Основу многих терпенов составляет **скавален** $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$:



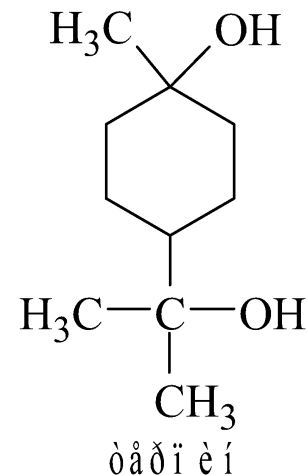
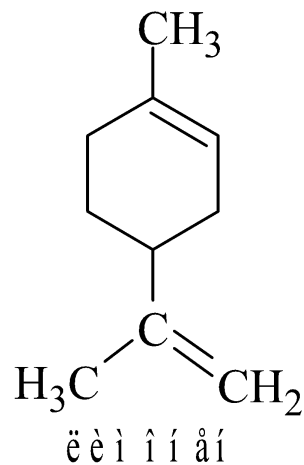
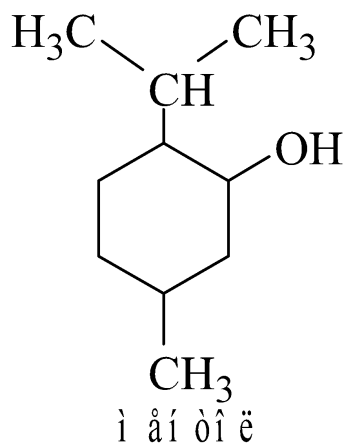
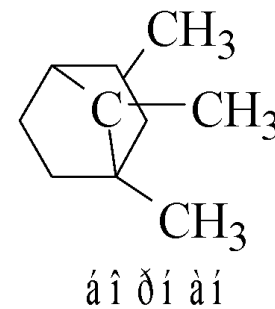
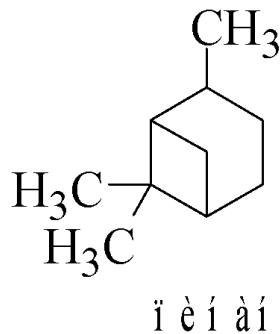
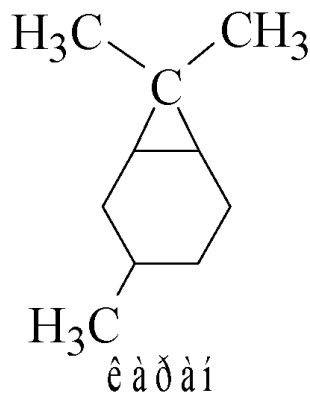
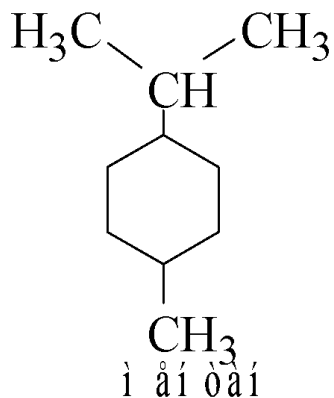
Примерами замещенных **ациклических терпенов** являются спирт **гераниол**:



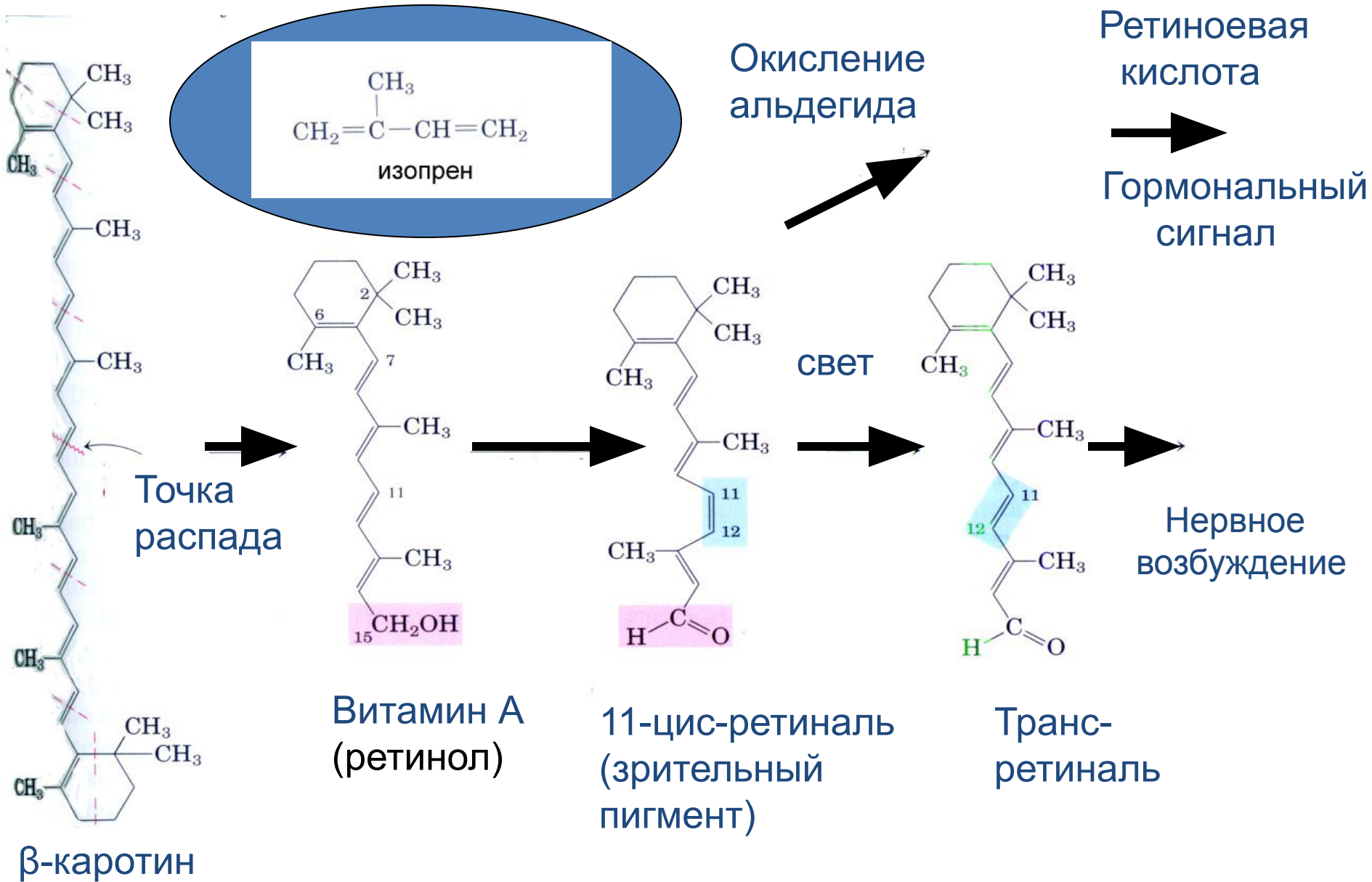
и продукт его мягкого окисления **гераниаль**:



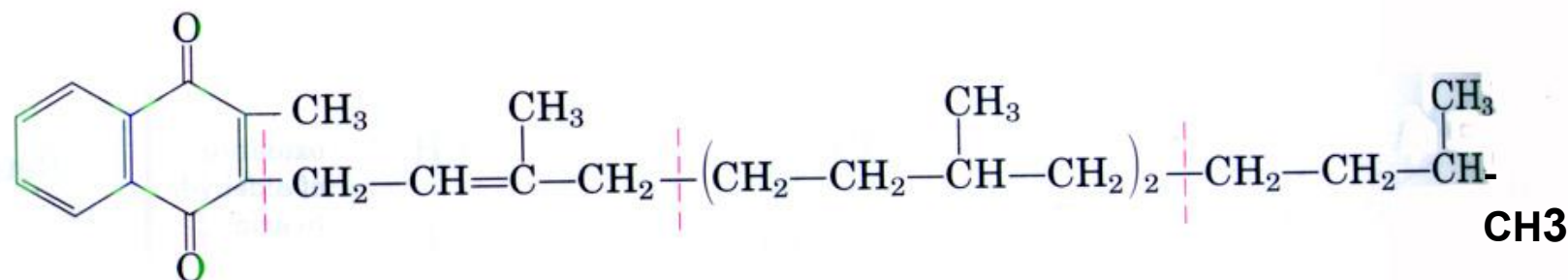
Большинство **циклических терпенов** являются моно- и бициклическими. Наиболее распространенными из них являются:



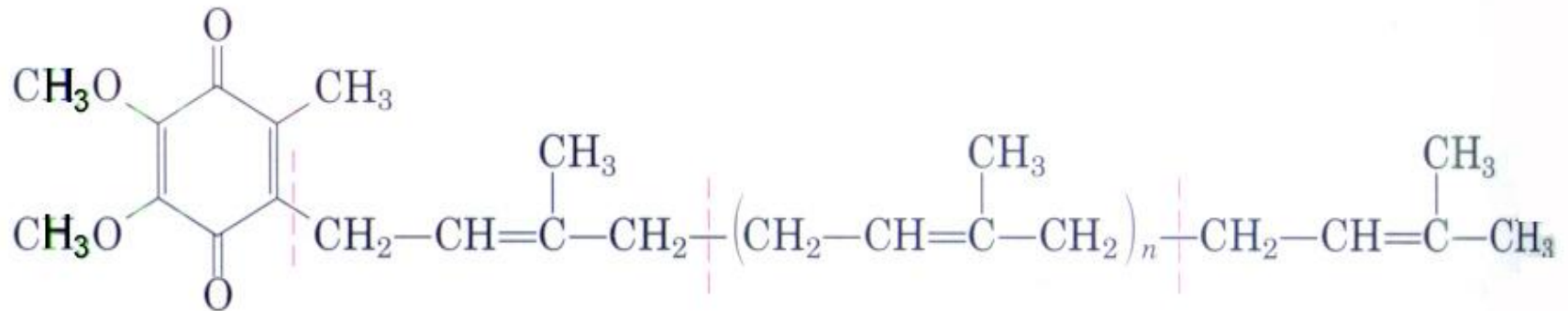
Витамин А и его производные



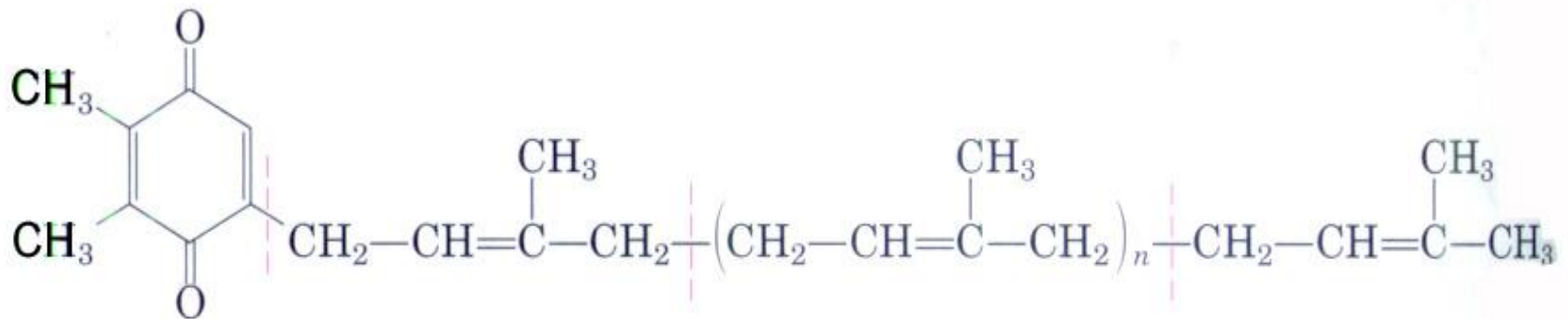
Витамины Е и К



Кофермент Q и пластохинон

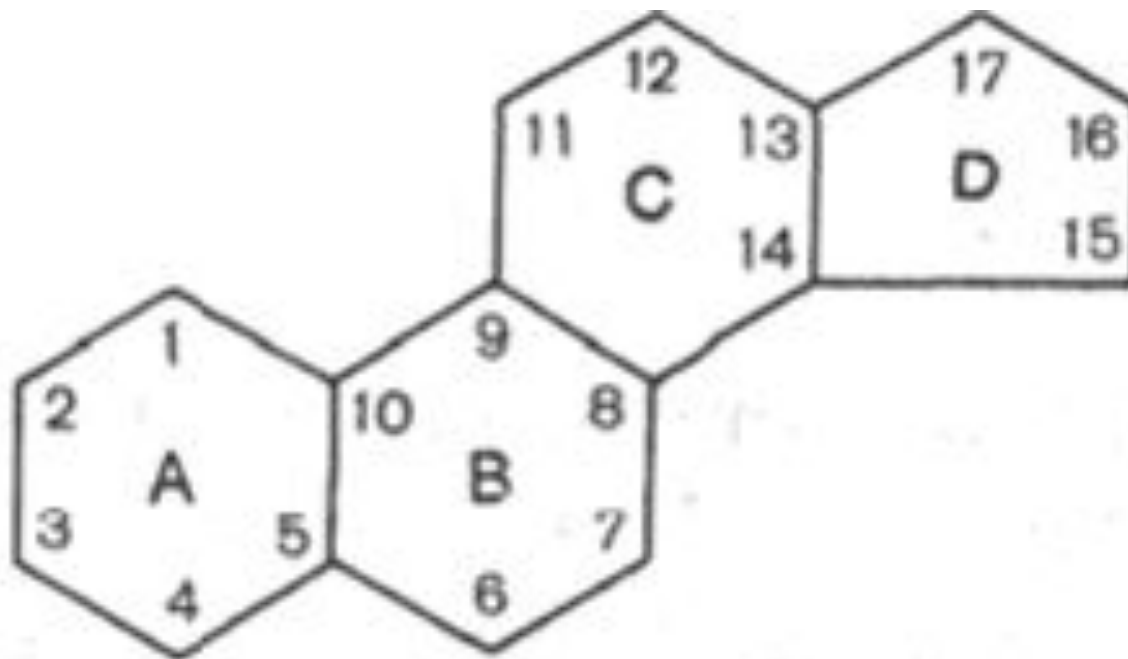


Убихинон – переносчик электронов в митохондриях

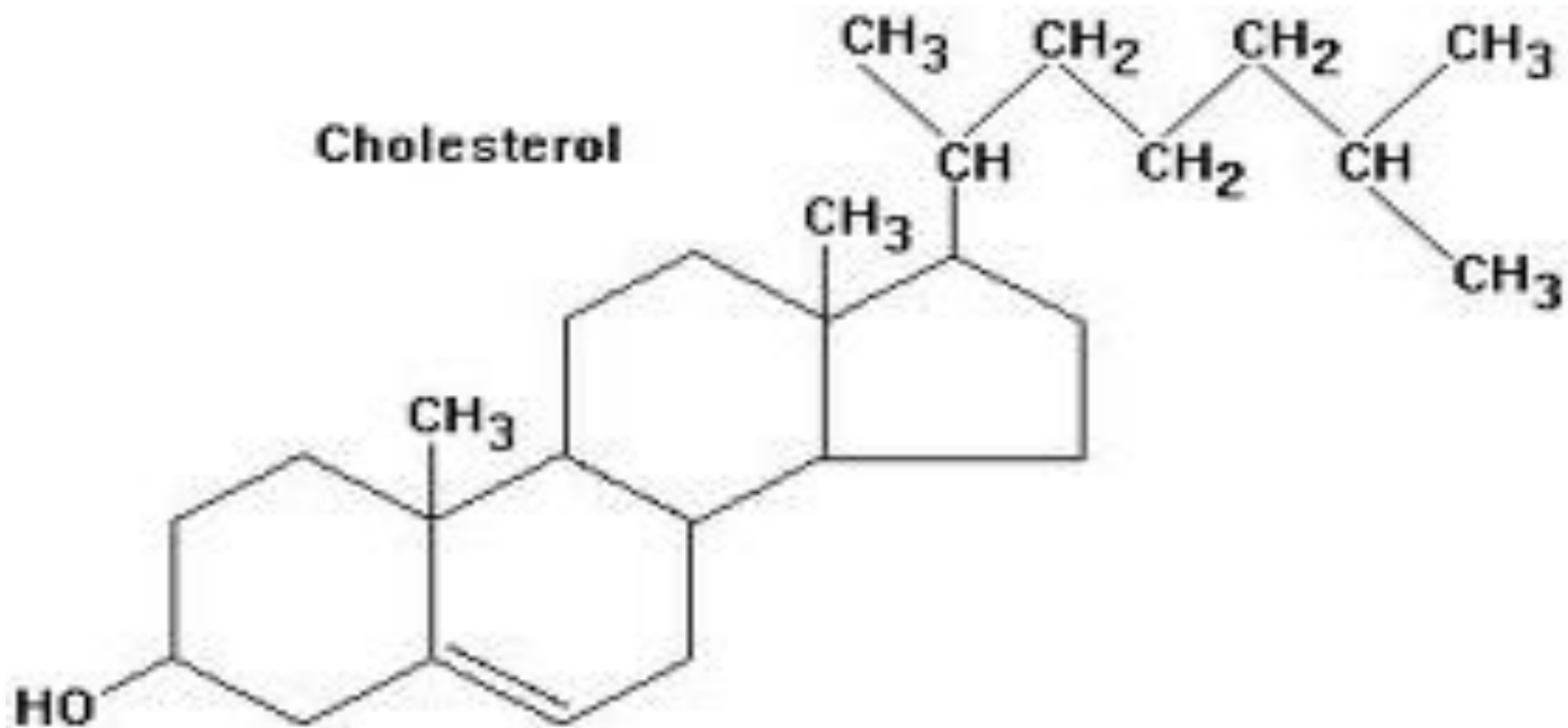


Пластохинон – переносчик электронов в хлоропластах

Стероиды - производные циклопентанпергидрофенантрена



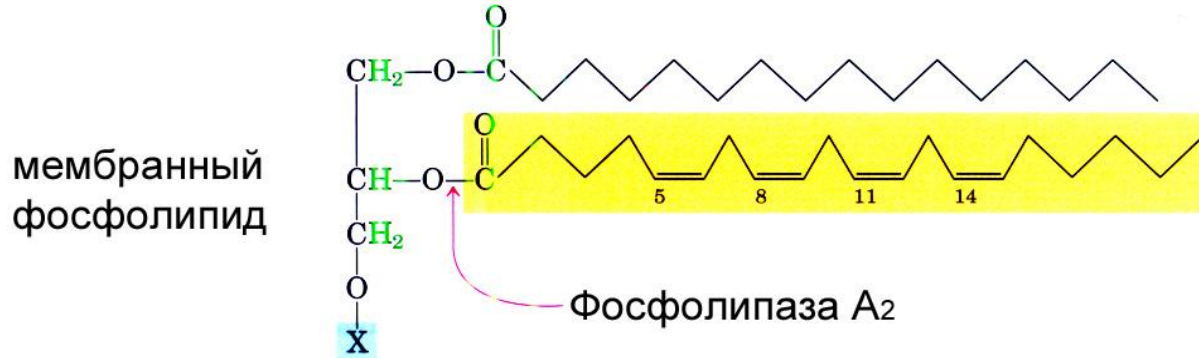
Циклопентанпергидрофенантрен (стерановое ядро)



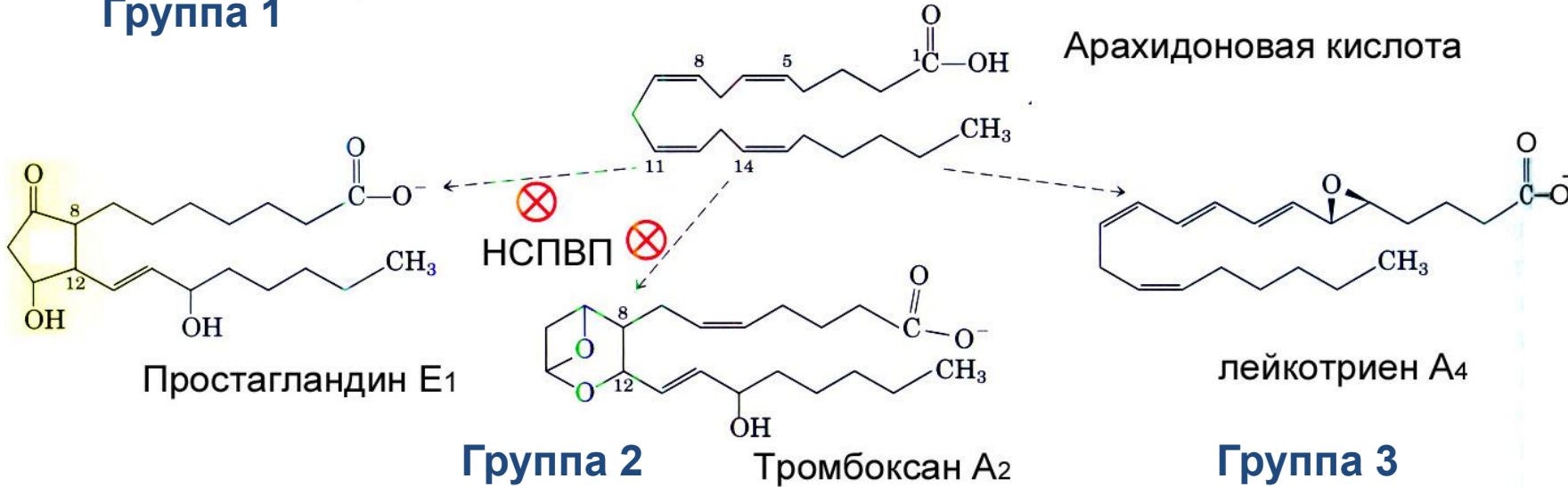
Холестерин



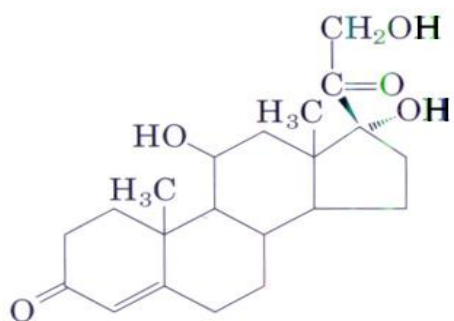
Производные арахидоновой кислоты эйкозаноиды



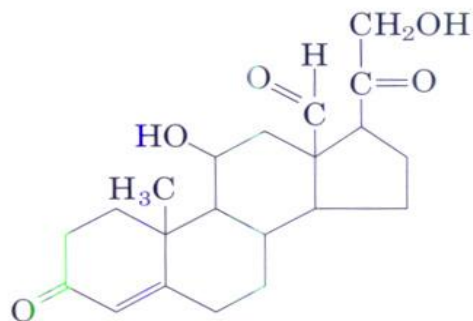
Группа 1



Стероидные гормоны

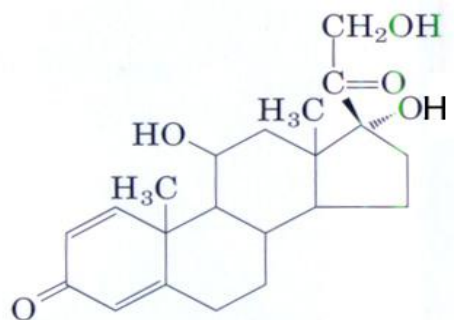


Кортизол

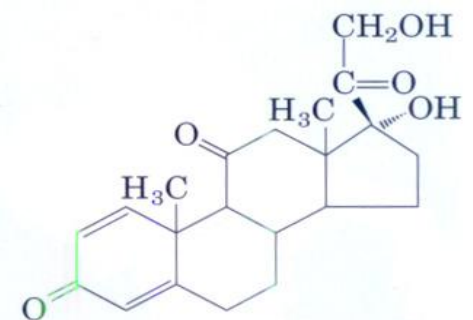


Альдостерон

Гормоны коры
надпочечников



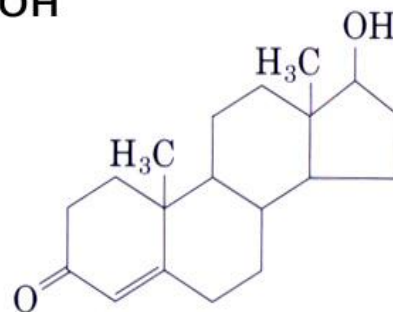
Преднизолон



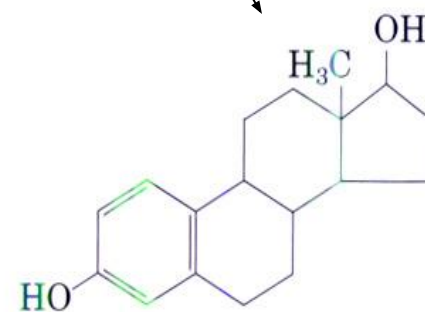
Преднизон

Синтетические
противовоспалительные
стероиды

Половые гормоны

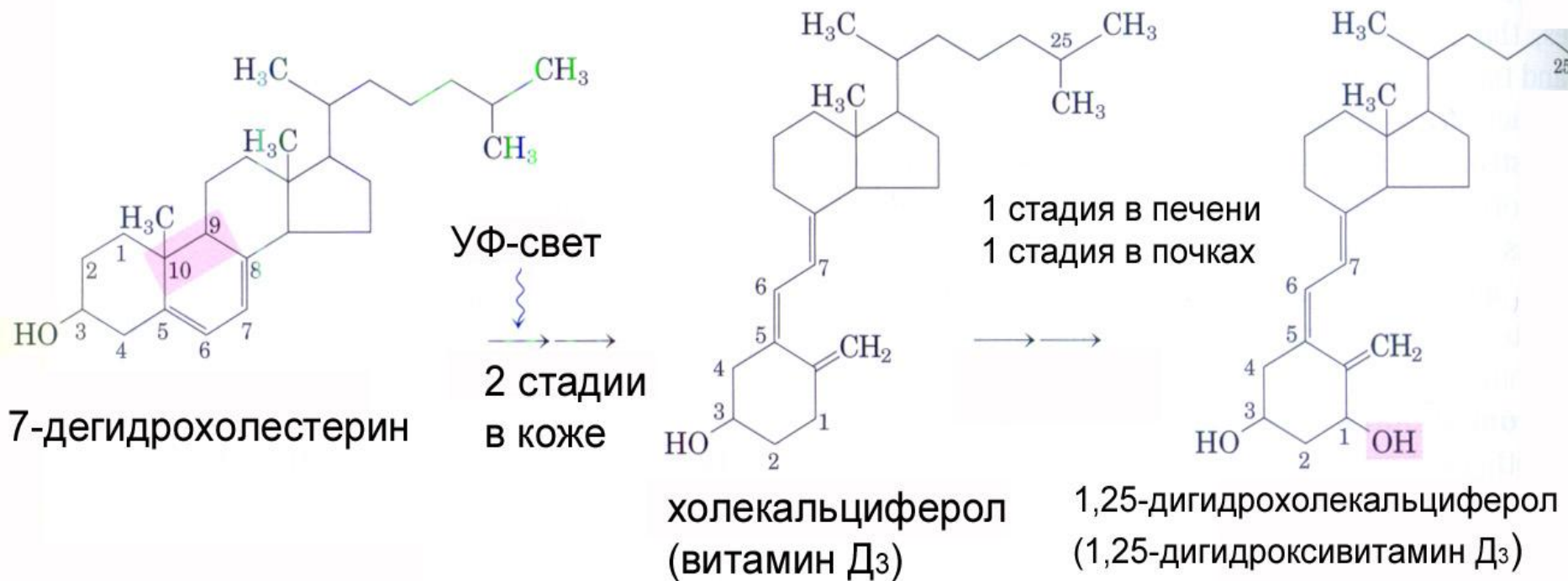


Тестостерон

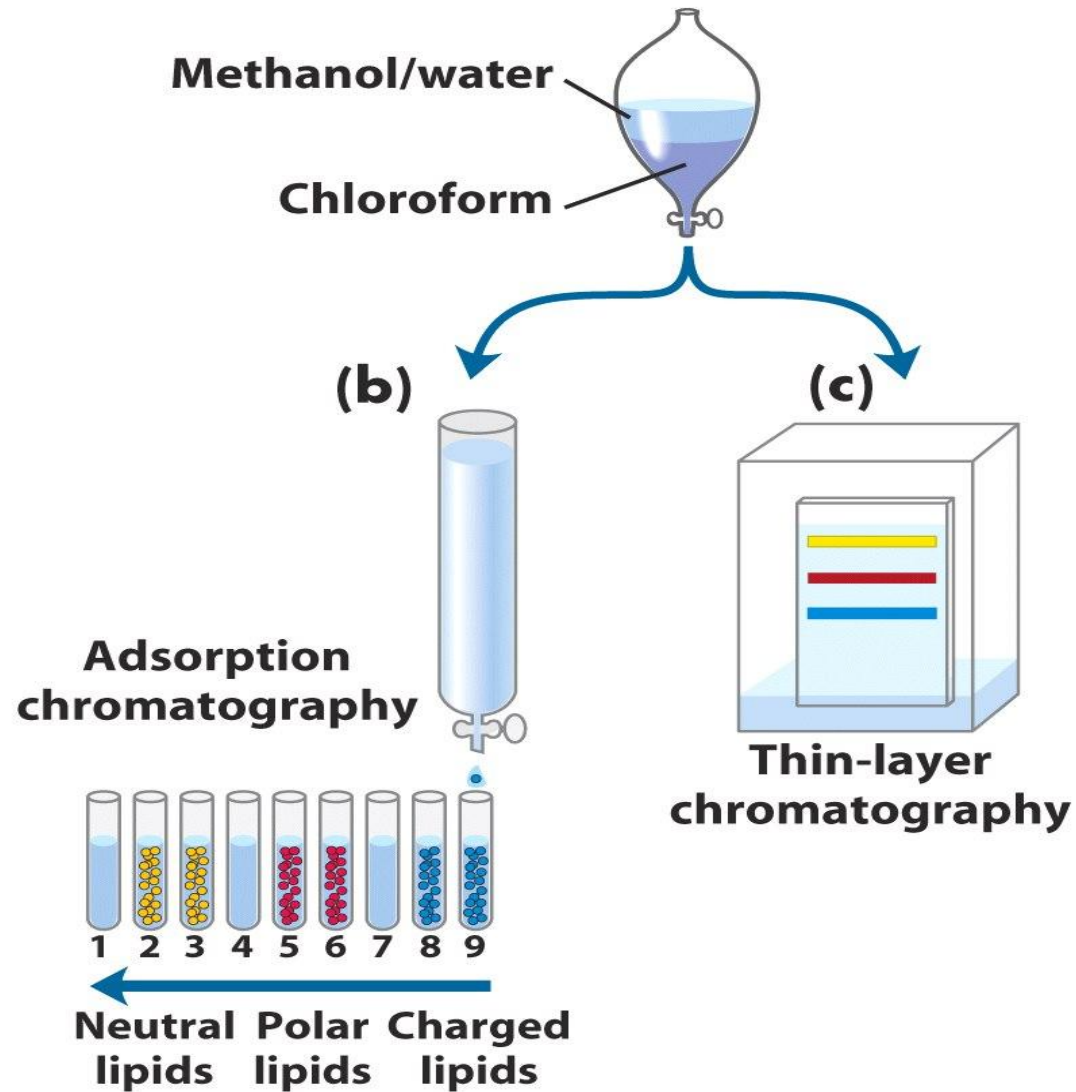


Эстрадиол

Витамин Д₃ (холекальциферол)



Выделение и определение липидов

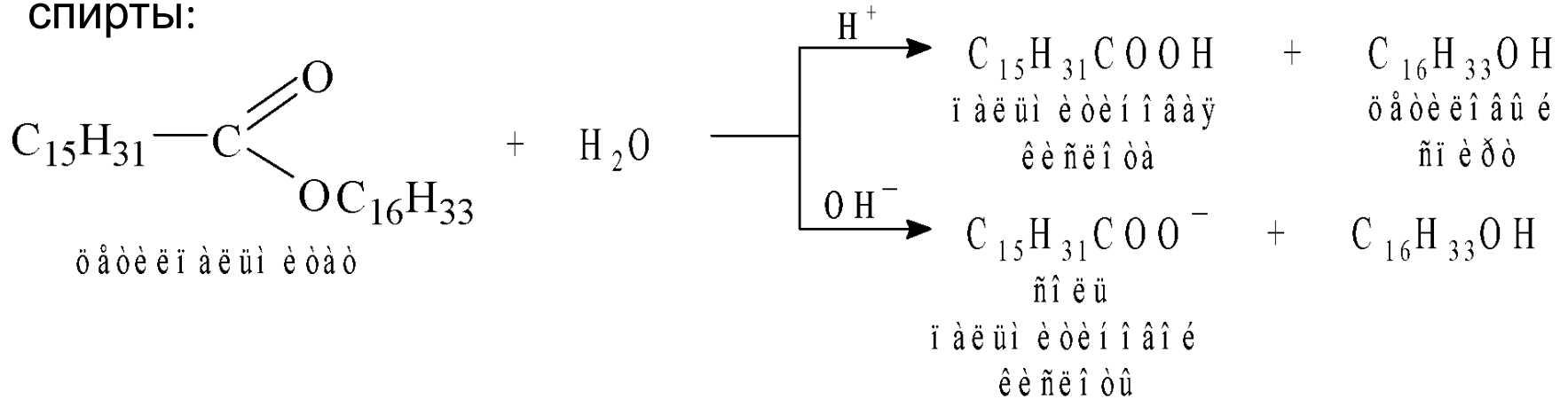


Химические свойства липидов и их компонентов

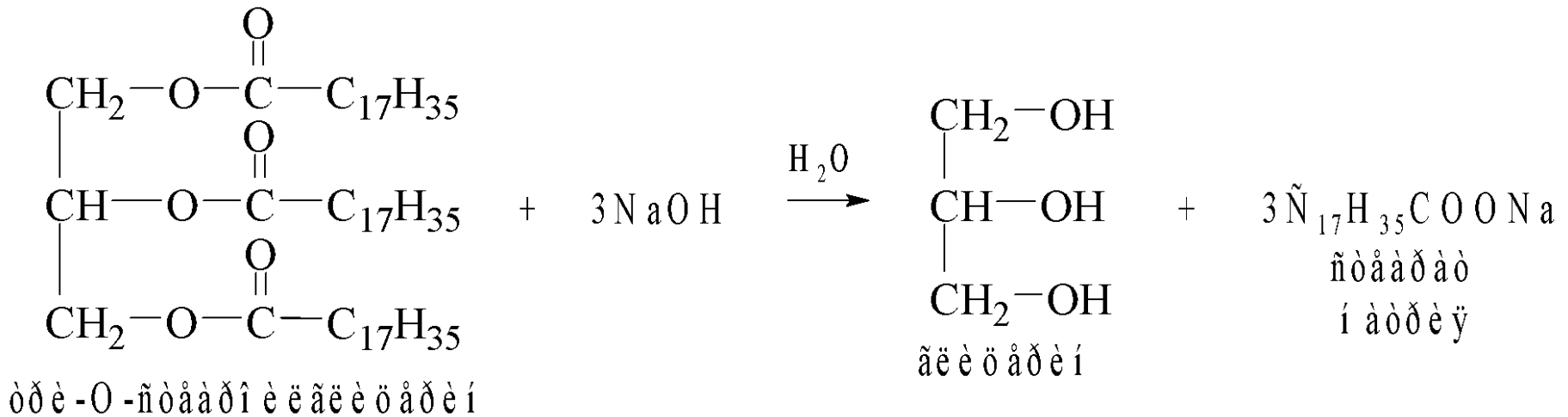
Химические свойства липидов и их структурных компонентов достаточно разнообразны. Наиболее важными являются реакции гидролиза, присоединения и окисления.

Реакции

В результате гидролиза триглицеридов образуются карбоновые кислоты (кислотный гидролиз) или их соли (щелочной гидролиз) и высшие спирты:



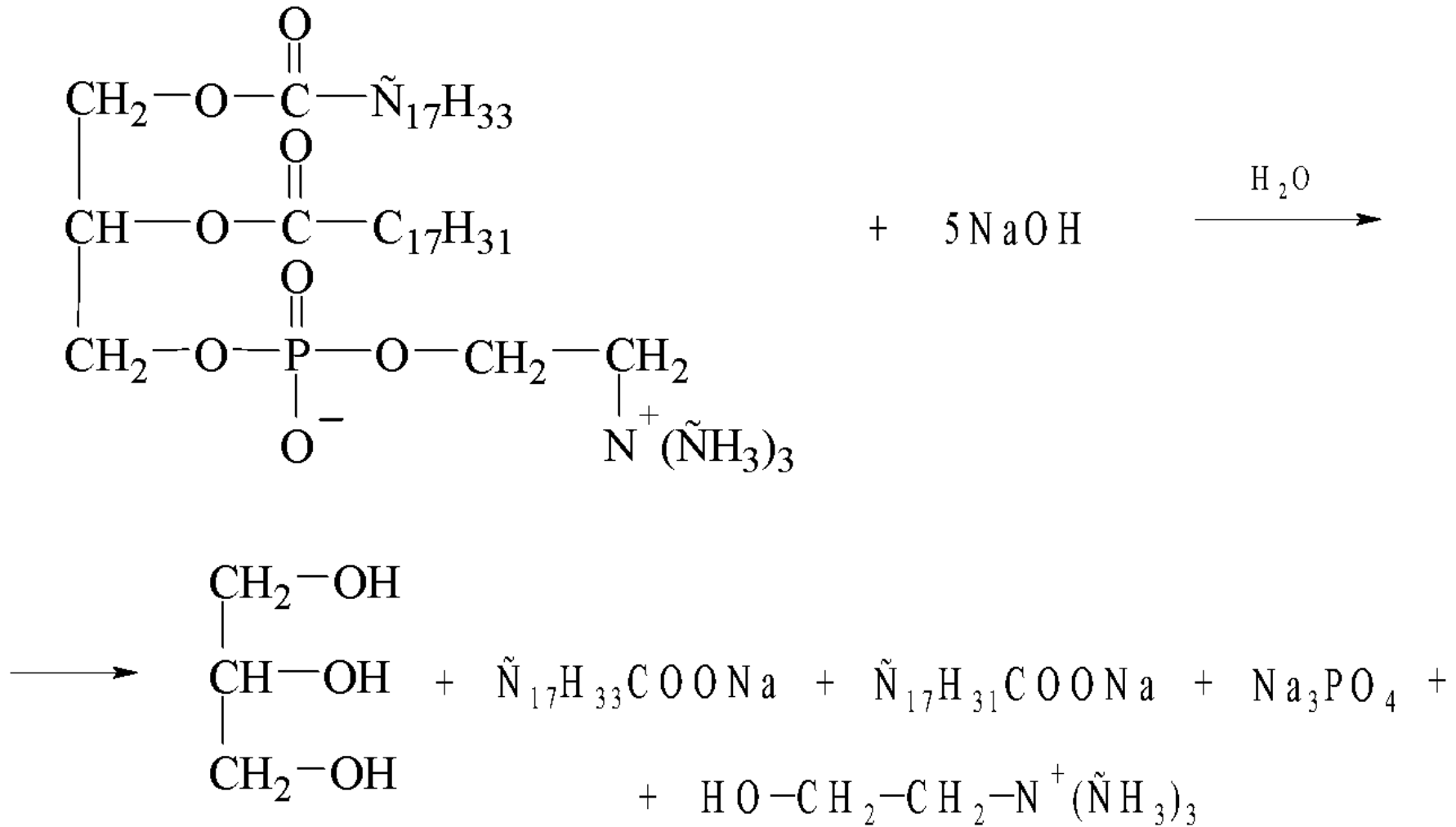
Триацилглицерины гидролизуются с образованием глицерина:



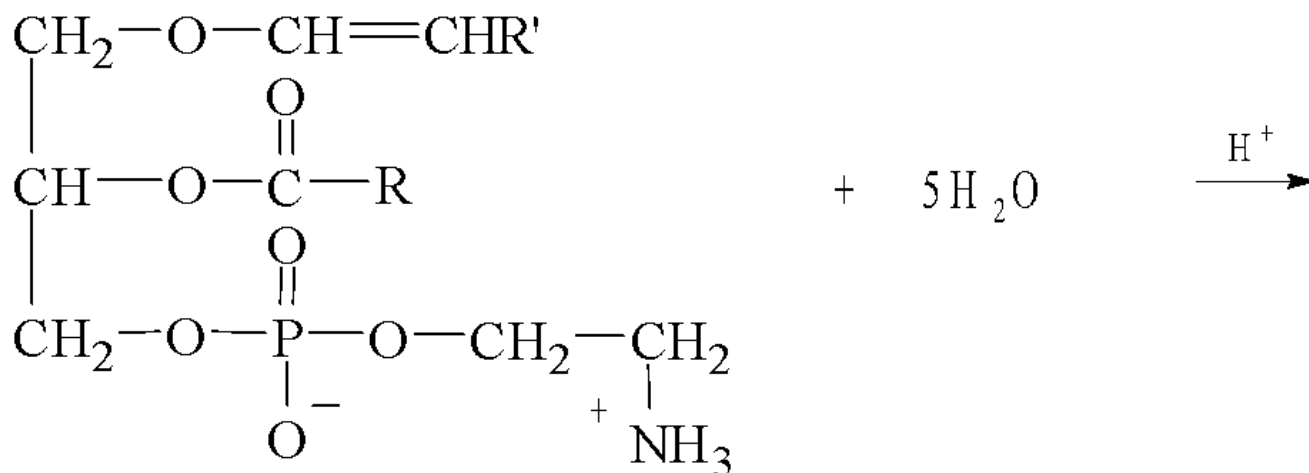
Константы, или *жировые числа*:

- ***Кислотное число***— это масса гидроксида калия (мг), необходимая для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.
- ***Число омыления*** — это масса гидроксида калия (мг), необходимая для гидролиза нейтральных липидов (омыления) и нейтрализации всех жирных кислот (в том числе свободных), содержащихся в 1 г жира.
- ***Йодное число*** — это масса йода (г), связываемая 100 г жира. Йодное число характеризует степень ненасыщенности данного жира (т.к. связывание йода происходит по месту двойных связей ненасыщенных кислот).

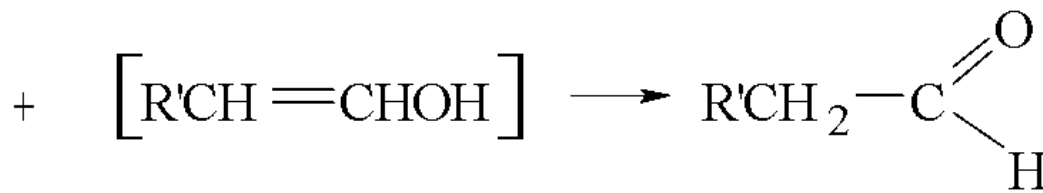
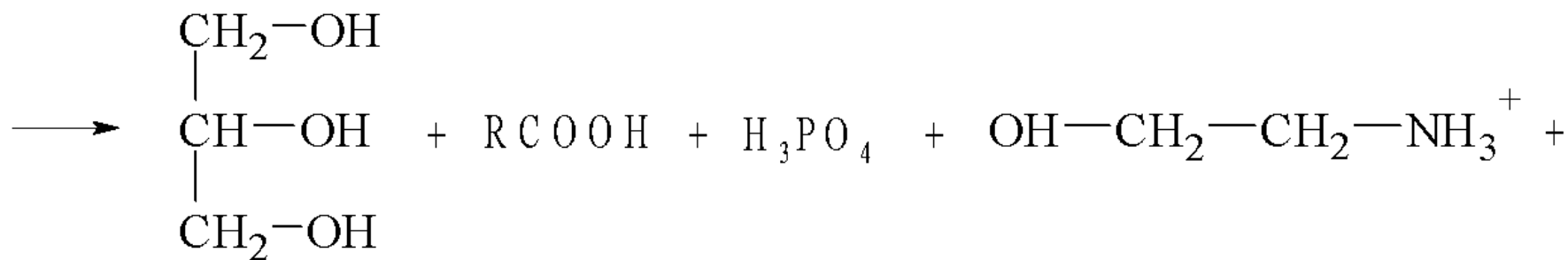
Сложные липиды также подвергаются гидролизу как в кислой, так и в щелочной среде:



Простые эфирные связи устойчивы к щелочному гидролизу, но расщепляются в кислой среде:



Ô î ñ ô à è è ä à ë ü ý ò à í î ë à ì è í



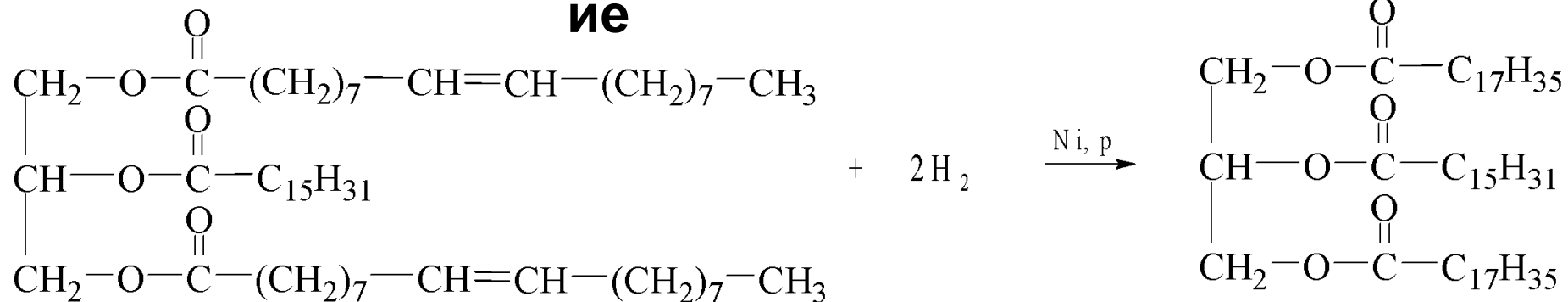
Продукты гидролиза омыляемых

Продукты гидролиза	Омыляемые липиды								
	ЛИПИДОВ		Фосфолипиды			Сфинголипиды		Гликолипиды	
	Воски	Жиры, масла	Серин-кефалины	Коламин-кефалины	Лецитины	Сфингомиелины	Цера-миды	Цереброзиды	Ганглиозиды
Карбоновые кислоты или их соли	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Спирт	Высший одно-атомный	Глицерин				-	-	-	-
Аминоспирт	-	-	серин	2-амино-этанол	холин	Сфингозин			
Минеральная кислота	-	-	H_3PO_4			H_3PO_4	-	-	-
Углеводы	-	-	-	-	-	-	-	Д-галактоза или Д-глюкоза	олигосахарид

Реакции присоединения

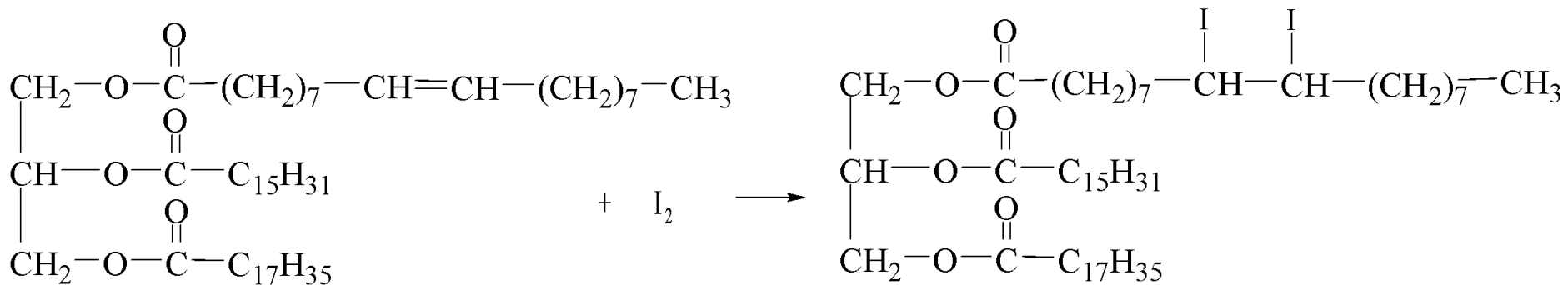
Гидрирован

ие

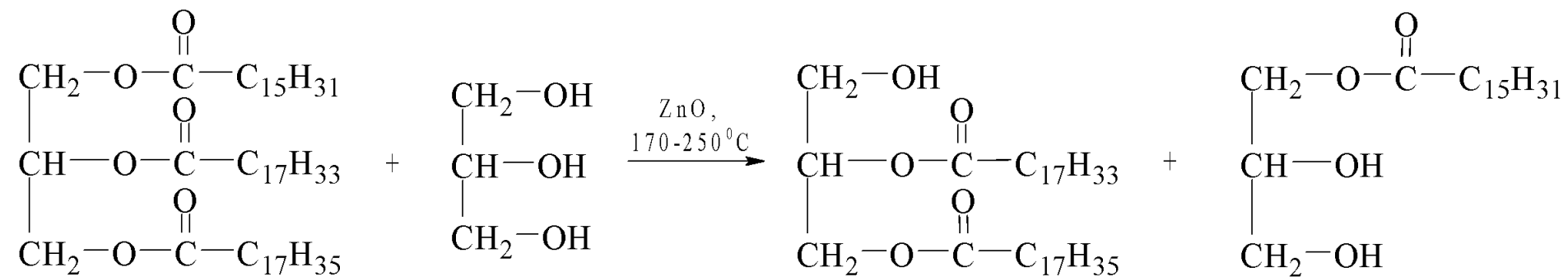
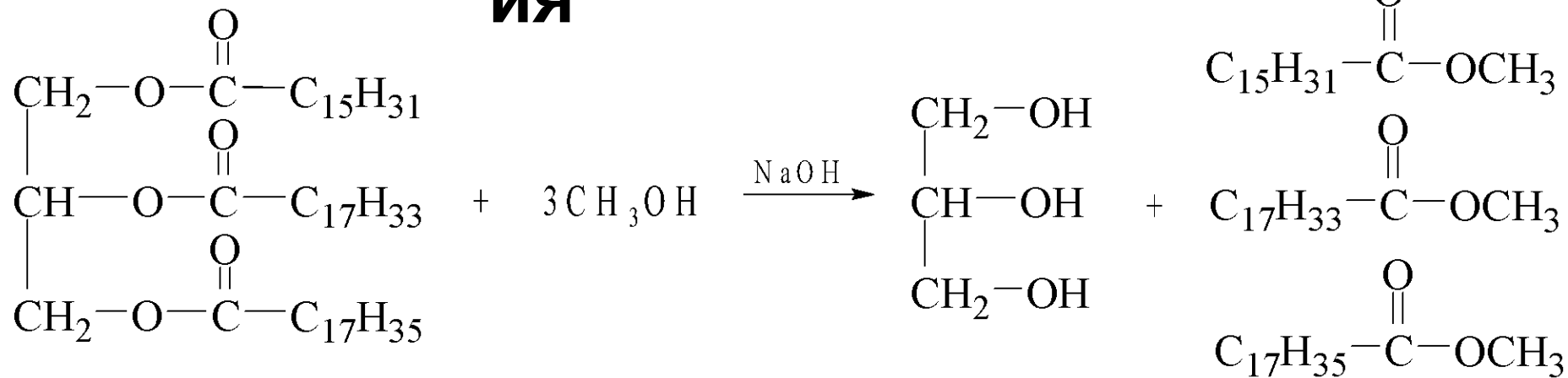


Галогенирован

ие

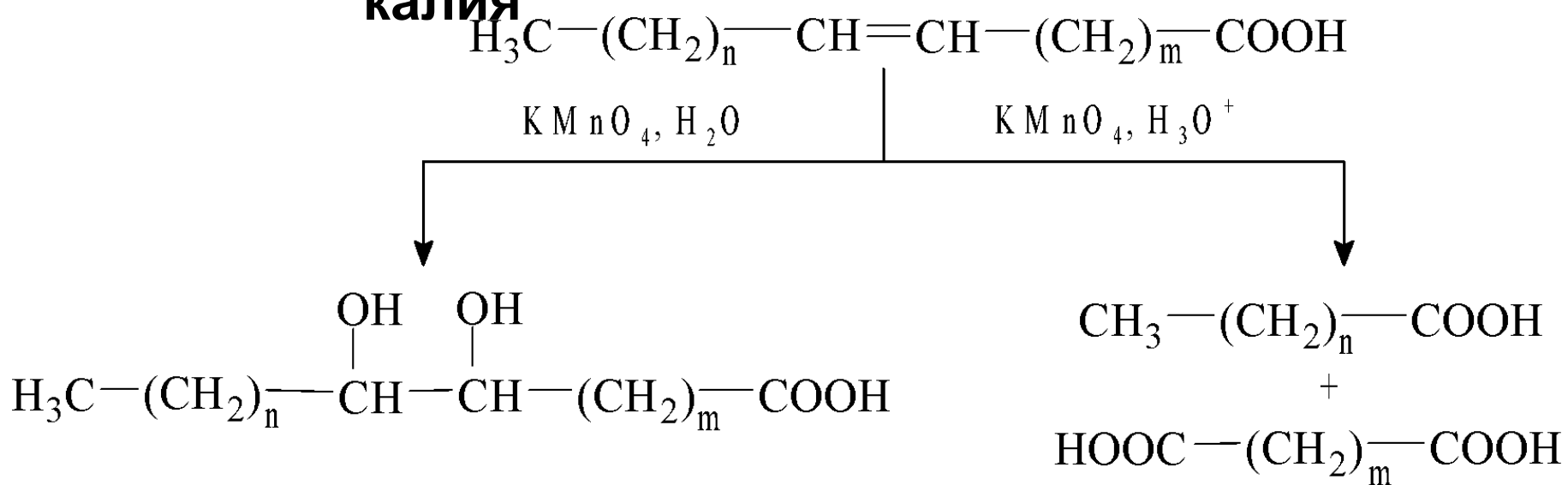


Перезэтерификация



Окислени

Окисление перманганатом калия



Пероксидное

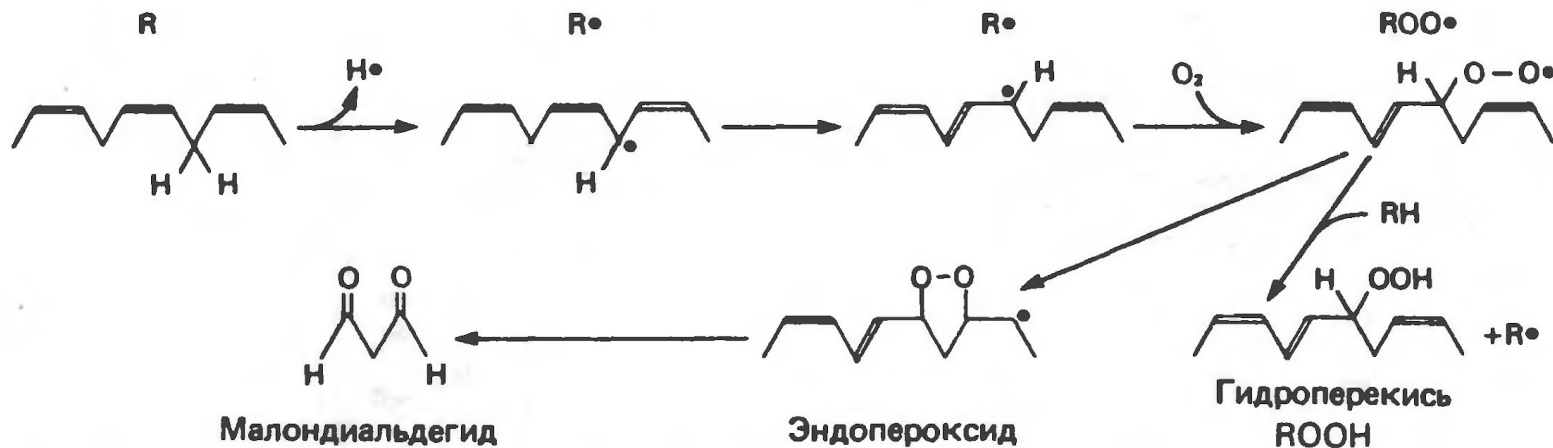
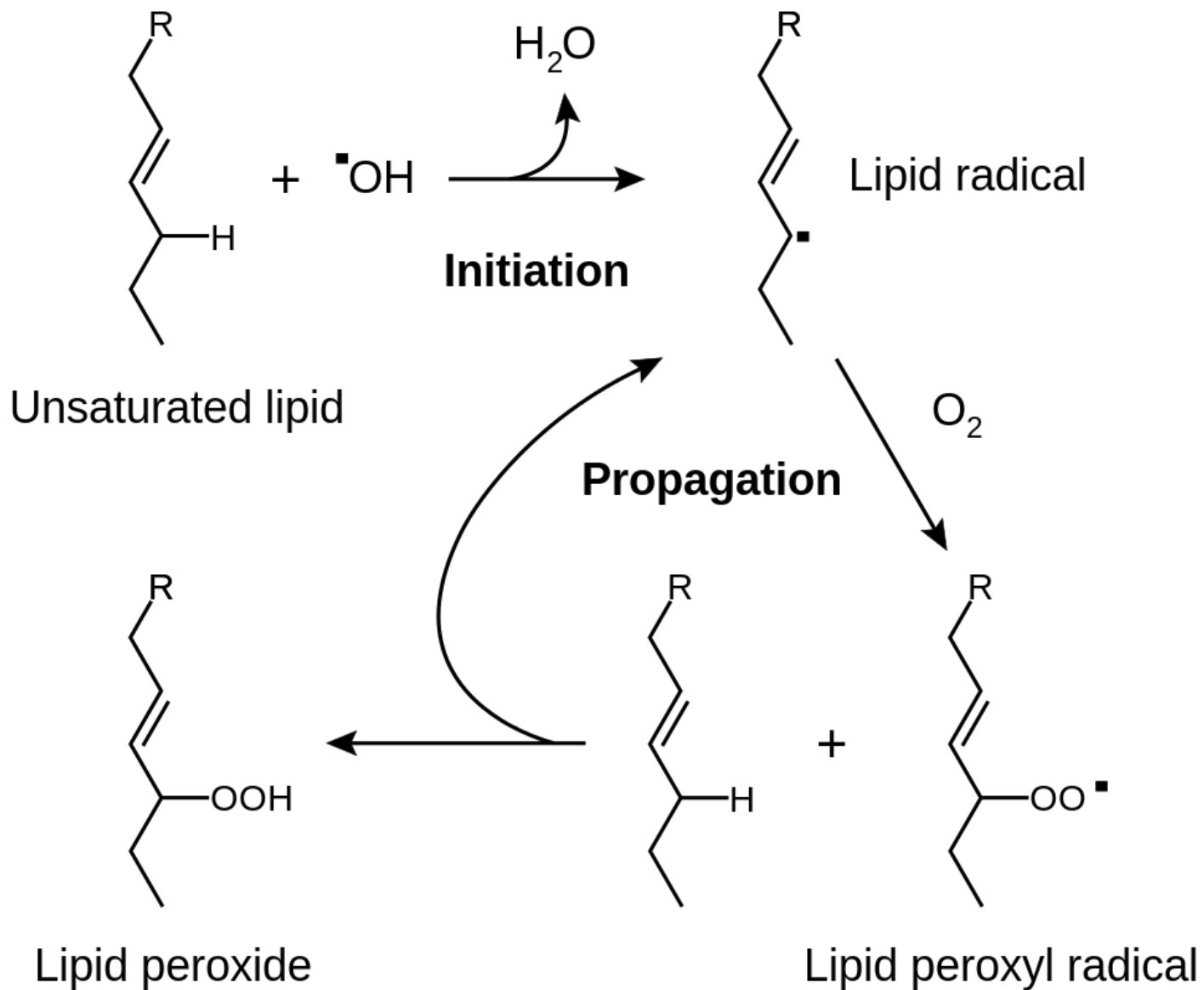
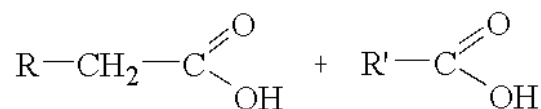
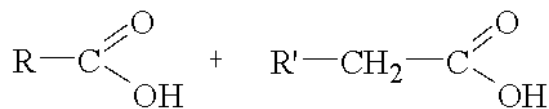
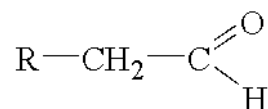
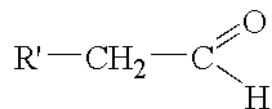
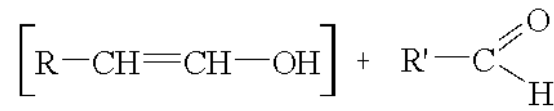
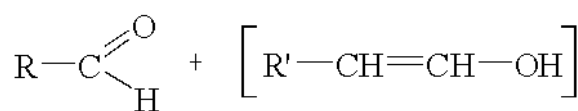
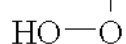
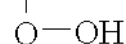
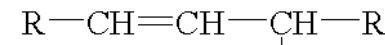
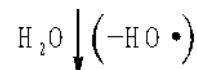
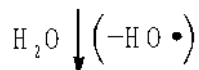
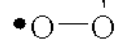
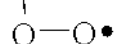
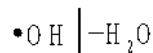
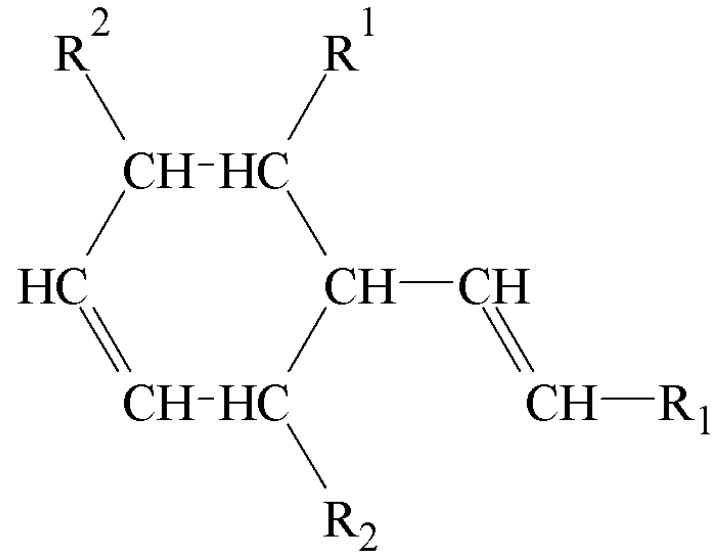
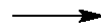
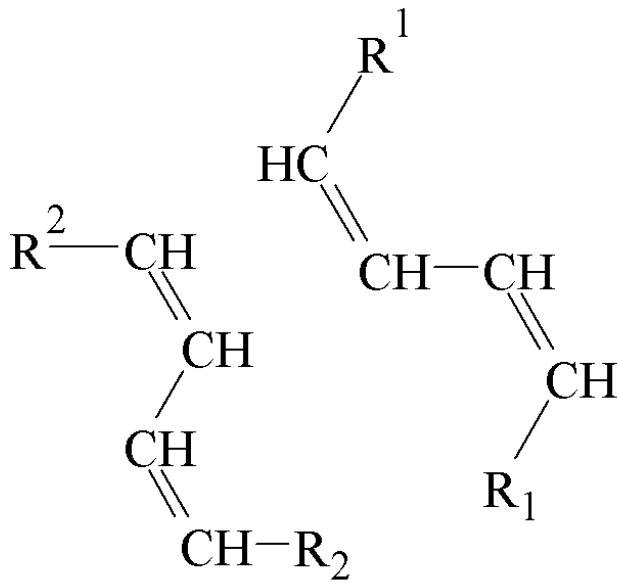
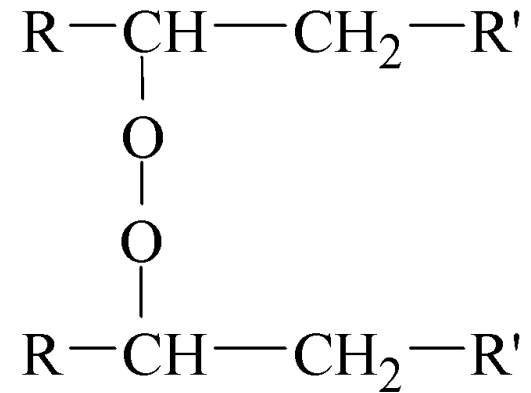
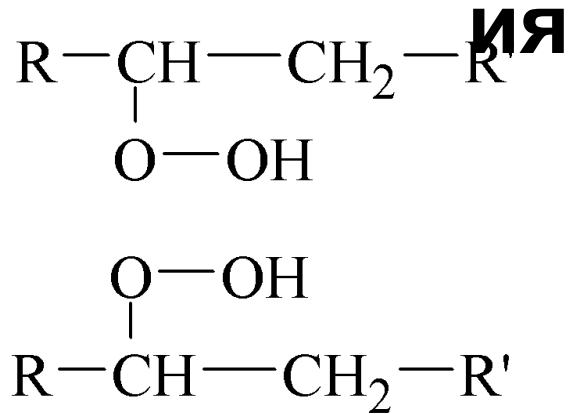


Рис. 15.28. Перекисное окисление липидов. Реакция инициируется светом или ионами металлов. Малоновый диальдегид, образующийся только из жирных кислот с тремя и более двойными связями, используется как показатель перекисного окисления липидов вместе с этаном, образующимся в результате отщепления концевой двухуглеродного фрагмента ω 3-жирных кислот, и пентаном, образующимся при отщеплении концевой пятиуглеродного фрагмента ω 6-жирных кислот.



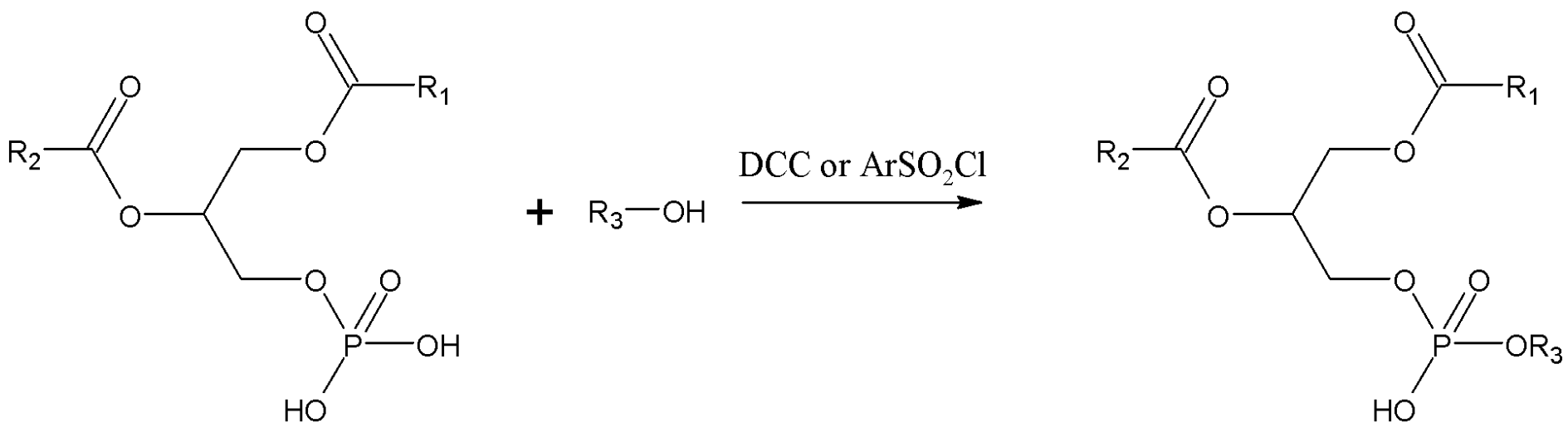


Полимеризац

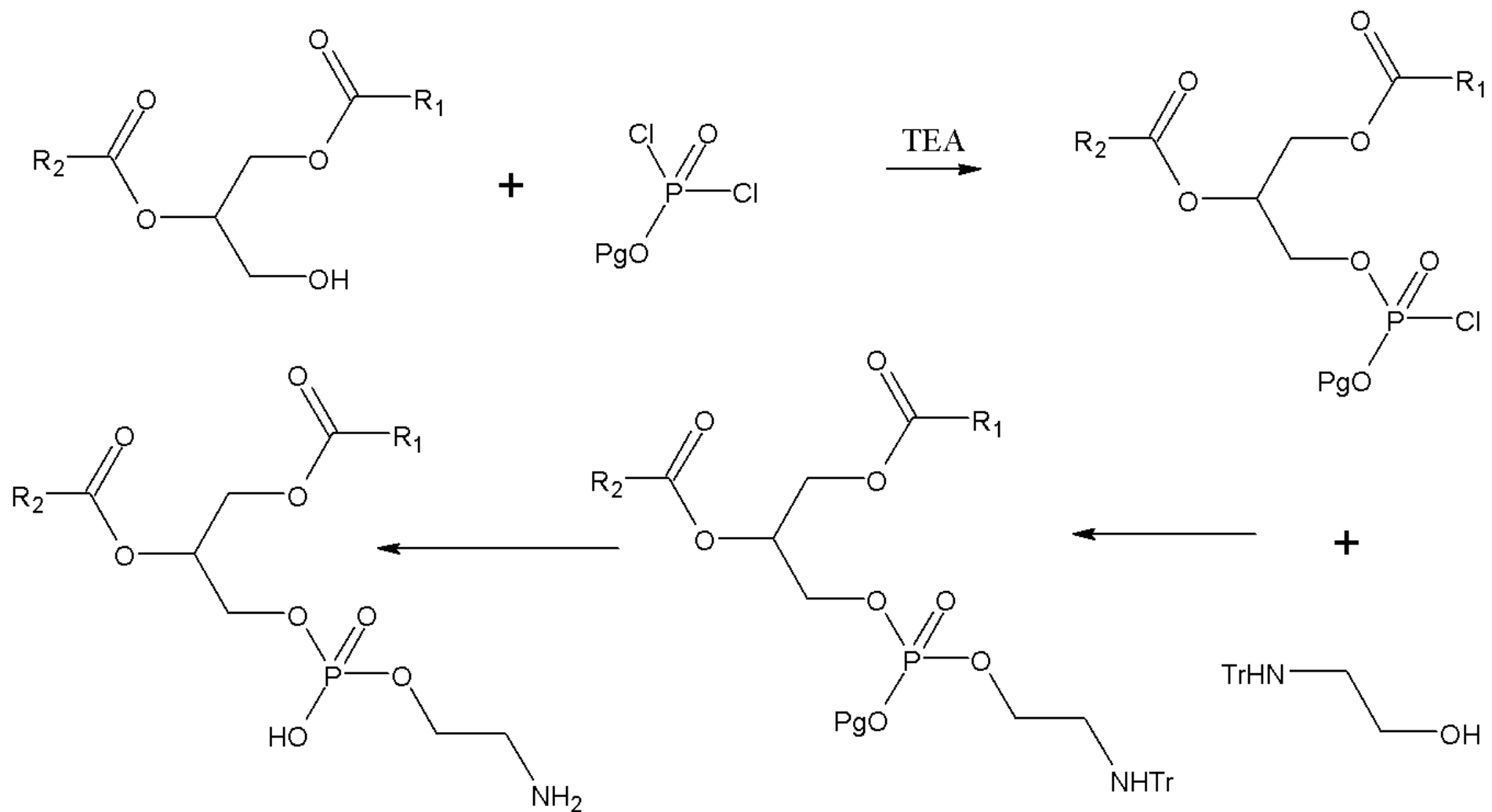


Методы синтеза фосфолипидов

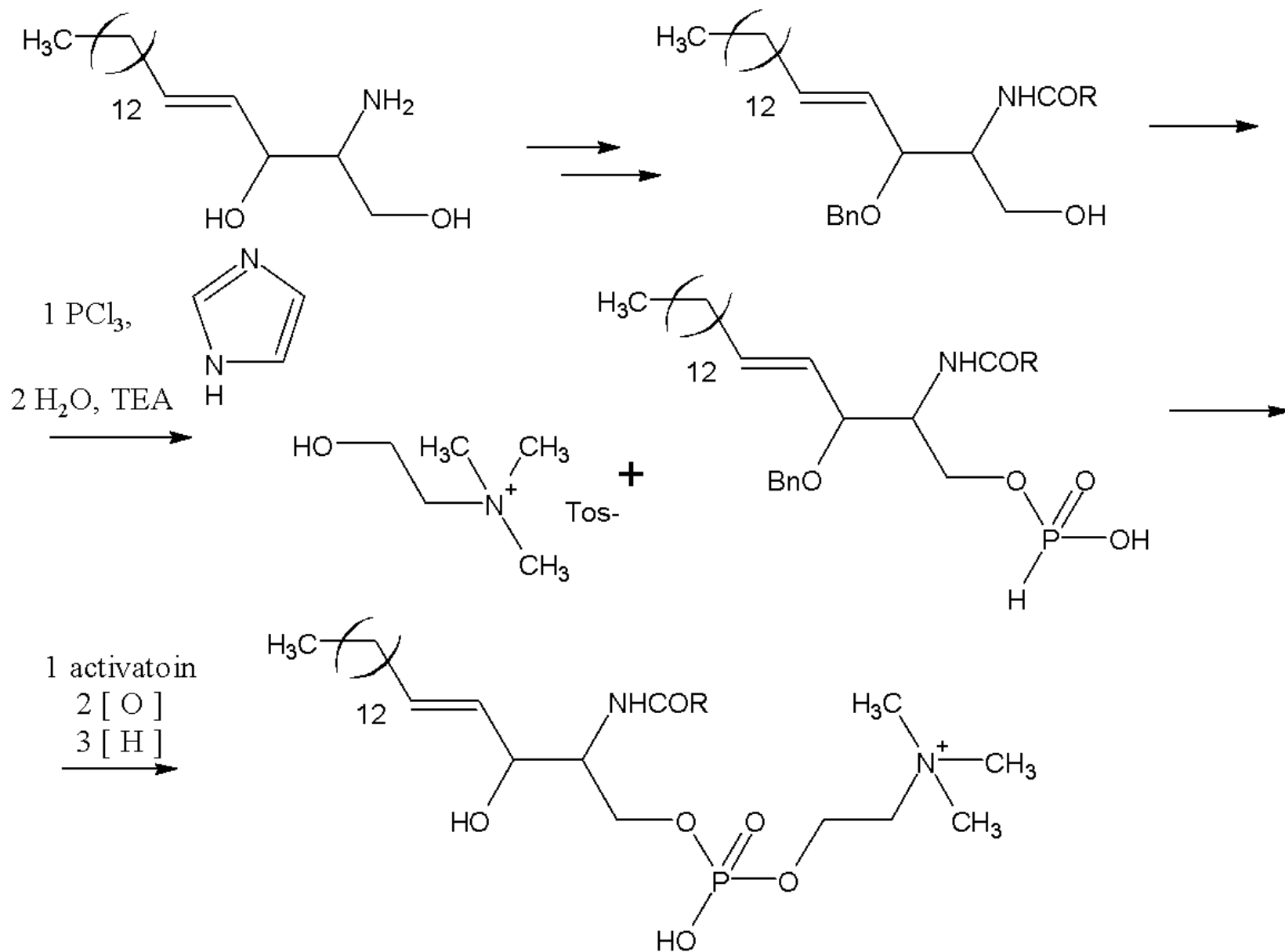
Фосфодиэфирный метод



Фосфотриэфирный метод



H-фосфонатный метод



Фосфиттриэфирный метод

в т.ч. амидофосфитный

