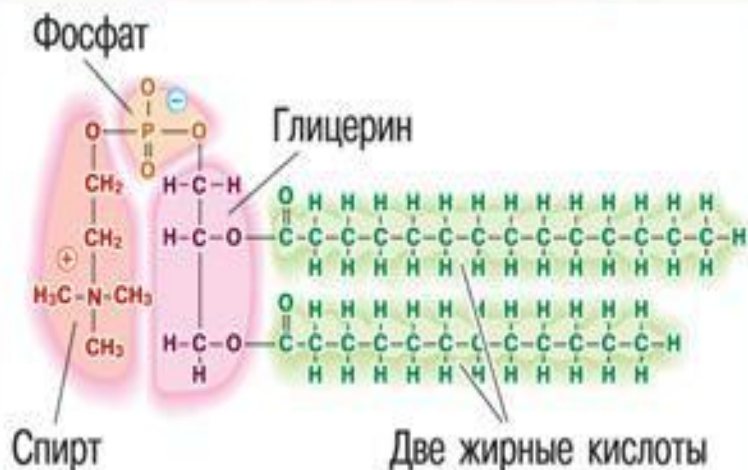


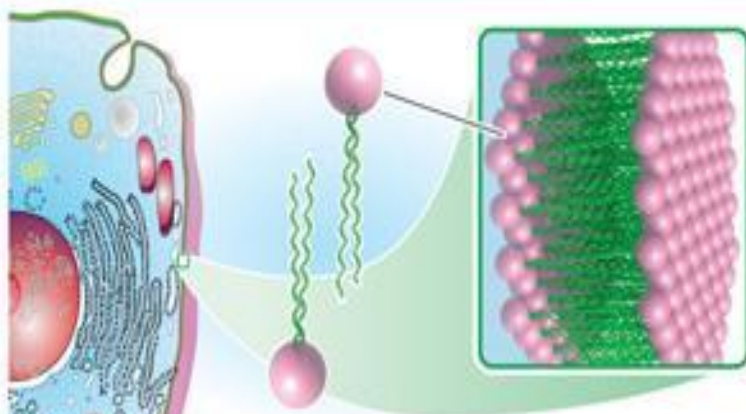
ЛИПИДЫ; КЛАССИФИКАЦИЯ; СТРОЕНИЕ; ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОРГАНИЗМОВ

СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИИ ЛИПИДОВ

ФОСФОЛИПИДЫ

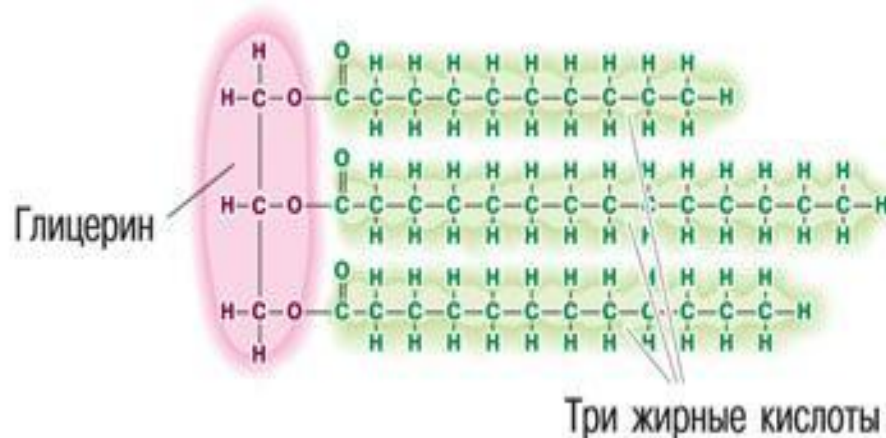


СТРОИТЕЛЬНАЯ



Основа клеточной мембраны — двойной слой фосфолипидов

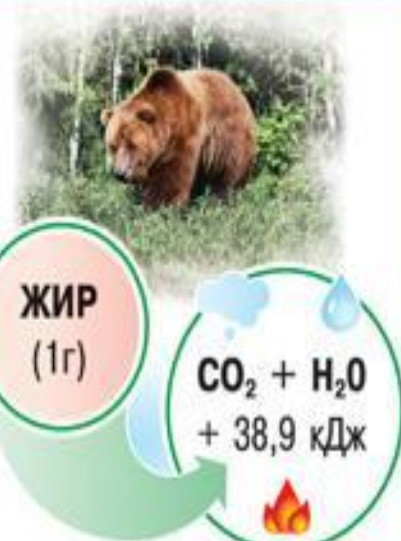
ТРИГЛИЦЕРИДЫ



ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩАЯ



ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ



Липиды

Липиды (греч. *Lipos* - жир) - природные вещества, практически нерастворимые в воде, но растворимые в неполярных органических растворителях. **Липиды** не являются биополимерами, однако наряду с ними выполняют важные функции в организме:

- строительная функция (являются структурными элементами клеточных мембран);
- терморегуляторная;
- энергетическая (служат источником энергии организма);
- запасающая функция (являются запасными веществами растений и животных);
- защитно-механическая — амортизирующие свойства подкожного жира защищают органы от механического повреждения;
- каталитическая (входят в состав коферментов);
- регуляторная функция (функционируют как биорегуляторы метаболических процессов);
- защита от обводнения и чрезмерных потерь воды (служат источником метаболической влаги организма);
- электрическая изоляция (миелин изолирует нейроны, что ускоряет передачу импульса).

Классификация липидов

Липиды чаще всего классифицируют по их способности к гидролизу на омыляемые (содержат сложноэфирные связи, способные гидролитически расщепляться) и неомыляемые (не содержат сложноэфирных связей и не подвергаются гидролизу).

Классификация омыляемых липидов



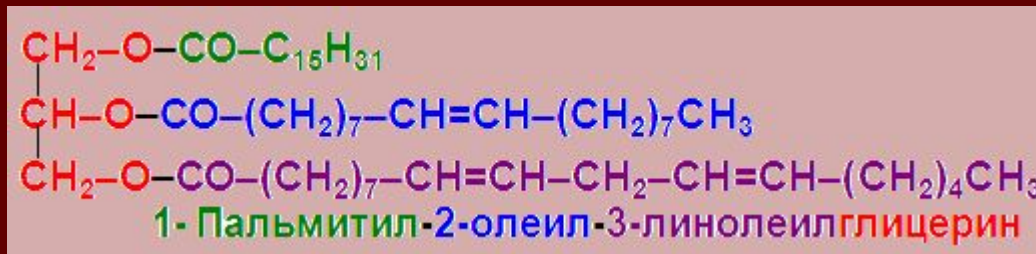
Простые липиды состоят только из остатков высших алифатических кислот и одно-, двух- или трехатомных спиртов, образующих сложные эфиры; к ним относят воски, жиры и церамиды.

В состав сложных липидов входят остатки жирных кислот и спиртов с замещенными группами, остатки фосфорной кислоты (фосфолипиды), моносахаридов (гликолипиды).

К неомыляемым липидам относят стероиды, терпены, а также жирорастворимые пигменты, витамины.

Жиры (масла)

Животные жиры и растительные масла имеют единую химическую природу. Их молекулы представляют собой триацилглицерины — сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших алифатических кислот. Кислоты, выделенные из жиров часто так и называют жирными кислотами. Номенклатура жиров основана на названии кислот, входящих в их состав с указанием номера глицеринового атома углерода, с которым соединён остаток кислоты, например:



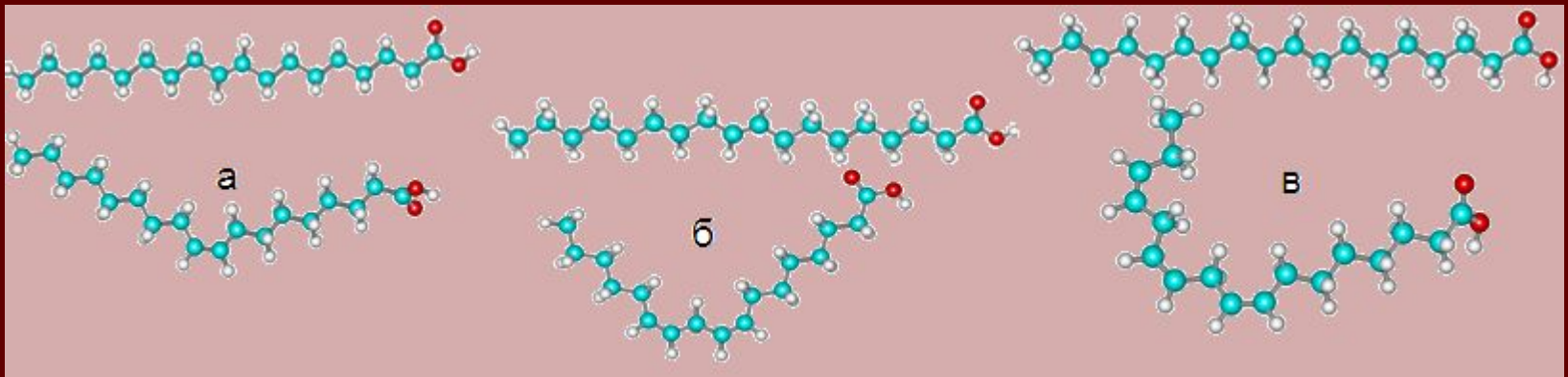
В составе природных триацилглицеринов обнаружено несколько десятков различных жирных кислот. Однако в жирах организма около 85 % составляют: олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ кислоты.

Жирные кислоты, входящие в состав липидов высших растений и животных, обладают рядом общих свойств:

- 1) содержат четное число атомов углерода (чаще 16-18 атомов);
- 2) имеют неразветвленную углеродную цепь;
- 3) ненасыщенные кислоты имеют цис-конфигурацию.

Цис-конфигурация углеводородных радикалов жирных кислот

Если в составе триацилглицеринов присутствуют, преимущественно, предельные кислоты, то жир имеет твёрдую консистенцию (свиной жир, сливочное масло). Если же преобладают ненасыщенные кислоты, то агрегатное состояние жира – жидкое (растительные масла). Углеводородный радикал кислоты в цис-конфигурации имеет изогнутый и укороченный вид, молекулы занимают больший объём, а при образовании кристаллов упаковываются менее плотно, чем транс-изомеры. Отсюда и разница в температурах плавления и агрегатном состоянии кислот. Так, олеиновая кислота при комнатной температуре – жидкая, а её транс-изомер, элаидиновая кислота – твёрдая.



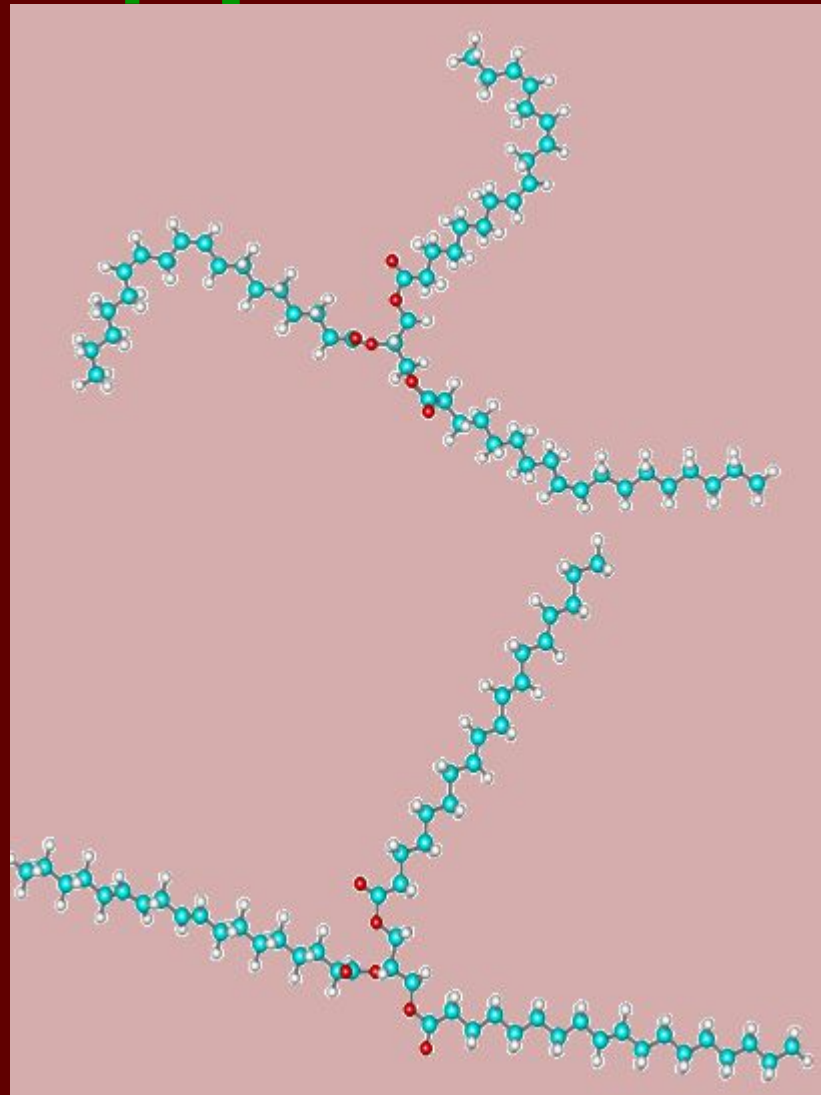
Шаростержневые модели молекул *транс*- (вверху) и *цис*- (внизу) изомеров олеиновой (а), линолевой (б), линоленовой (в) кислот. Синим цветом отмечены атомы углерода, красным – кислорода, серым – водорода.

Цис- конфигурация непредельных кислот менее устойчива, чем транс-конфигурация. Это делает пищевые жиры более подверженными катаболизму, они легче перевариваются.

Конфигурация триацилглицеринов

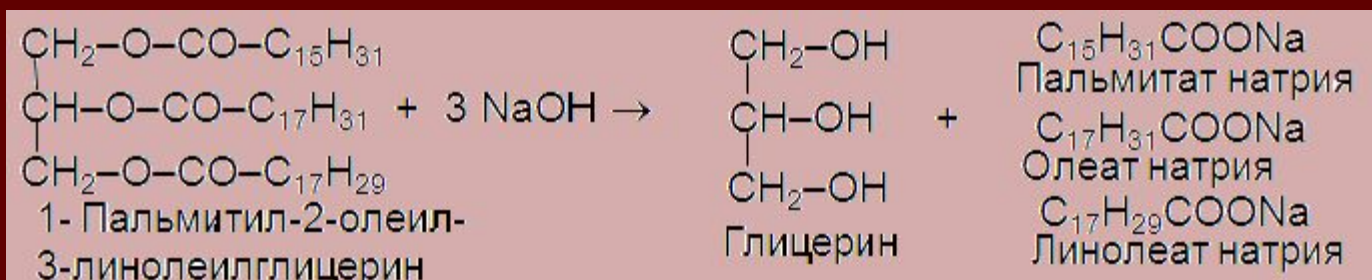
На рисунке представлена пространственная конфигурация молекулы 1-олеил-2-линолеил-3-линоленилглицерина (вверху). Ниже для сравнения представлена модель триацилглицерина с транс-конфигурацией радикалов кислот. Синим цветом отмечены атомы углерода, красным – кислорода, серым – водорода.

Цис-конфигурация приводит к укорачиванию углеводородных радикалов кислот и к уменьшению размеров молекулы триацилглицерина. Так, максимальная длина молекулы в транс-конфигурации составляет $46,18 \text{ \AA}$, в цис-конфигурации – $39,57 \text{ \AA}$.

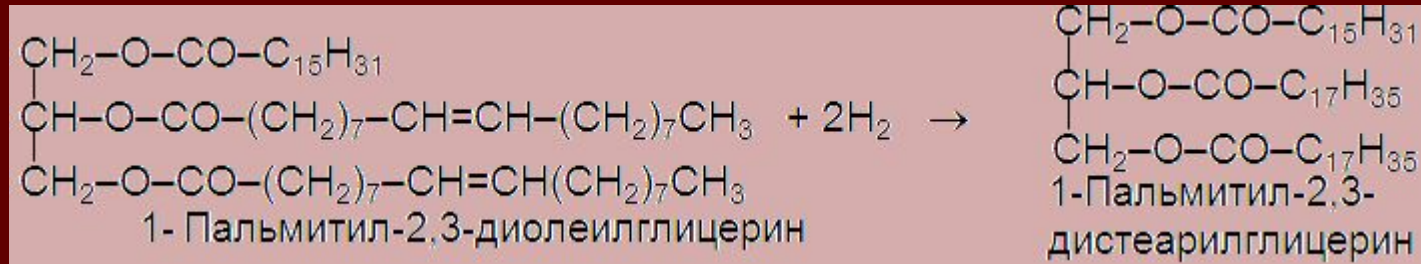


Химические свойства жиров

Реакции гидролиза. Среди химических свойств омыляемых липидов реакция гидролиза занимает особое место. С ее помощью устанавливают строение липидов. Гидролиз — первая стадия метаболизма пищевых жиров в организме. При гидролизе жиров образуются кислоты и глицерин. В организме эта реакция катализируется ферментами — липазами. Вне организма гидролиз жира происходит при его нагревании в присутствии кислот или щелочей. В последнем случае образуются соли жирных кислот — мыла, а реакция называется омылением. Мыла, так же как и многие сложные липиды, обладают поверхностной активностью (являются ПАВ).



Реакции присоединения. Липиды с остатками непредельных кислот присоединяют по двойным связям водород, галогены, галогеноводороды, воду в кислой среде. Жидкие жиры могут быть превращены в твердые путем гидрогенизации — присоединением водорода по двойным связям непредельных кислот в присутствии катализаторов.



Реакция гидрирования растительных масел используется в промышленных масштабах для получения маргаринов и «мягких» масел, не содержащих холестерина. Холестерин в таких продуктах действительно отсутствует. Однако установлено, что в процессе гидрирования происходит изомеризация углеводородных радикалов кислот, доля транс-изомеров в «мягких» маслах может достигать 10 %, в дешёвых маргаринах — 50 %. Присутствие транс-изомеров увеличивает риск атеросклероза и связанных с ним сердечно-сосудистых заболеваний. Полученные в процессе катаболизма таких маргаринов транс-кислоты могут встраиваться в фосфолипиды клеточных мембран, изменяя при этом их физические свойства, что может быть причиной метаболических и функциональных расстройств.



Под действием света, кислорода и влаги жиры подвергаются пероксидному окислению и расщеплению. Легче всего окисляются непредельные жирные кислоты, входящие в состав жира. Кислород, присоединяясь по α -атому углерода по отношению к двойной связи, образует пероксиды. Далее происходит разрыв углеродной цепи и образуются альдегиды и кислоты с меньшим числом атомов углерода, имеющие неприятный запах и вкус прогорклого жира.

В процессе катаболизма поступившие с пищей жиры гидролизуются в кишечнике при участии фермента липазы до глицерина и высших жирных кислот. Жирные кислоты затем окисляются по β -положению относительно карбоксильной группы с образованием ацетилкофермента А, который в дальнейших процессах катаболизма способствует образованию молекул АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты), являющихся энергетическим ресурсом организма.

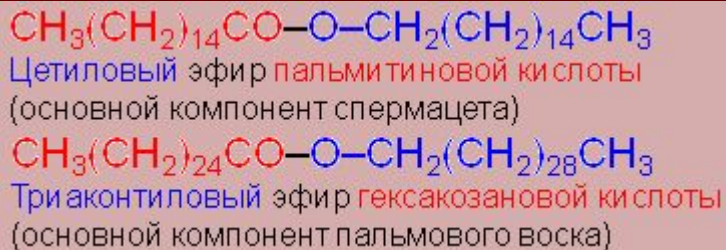
В организме происходит и синтез своих собственных жиров из глицерина и активных производных жирных кислот.

Воски

Представляют собой сложные эфиры высших одноатомных спиртов алифатического (реже ароматического) ряда и высших жирных кислот. Кроме того, природные воски содержат свободные спирты с четным числом атомов углерода n от 26 до 32, высшие жирные кислоты $n = 14 - 34$, а также алканы с нечетным числом атомов углерода $n = 21 - 37$. Количество этих примесей может достигать 50 %.

Воски составляют около 80 % всех липидов растений и выполняют в организме в основном защитную функцию, предохраняя органы и ткани от потери тепла, влаги, от механических повреждений и проникновения микроорганизмов.

В состав восков входят как обычные жирные кислоты, так и специфические: карнаубовая $C_{23}H_{47}COOH$, церотиновая $C_{26}H_{53}COOH$. Наиболее часто в составе восков встречаются спирты: стеариновый $C_{18}H_{37}OH$, цетиловый $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$, мирициловый $C_{31}H_{63}OH$ и др. Среди животных восков наибольшее значение имеют спермацет, ланолин и пчелиный воск. Воски классифицируют на простые и сложные. К простым воскам относят эфиры высших жирных кислот и высших первичных спиртов. Сложные воски представляют собой эфиры разветвленных одно- и двухатомных спиртов и разветвленных жирных кислот или оксикислот (к таковым относится кутин и суберин).



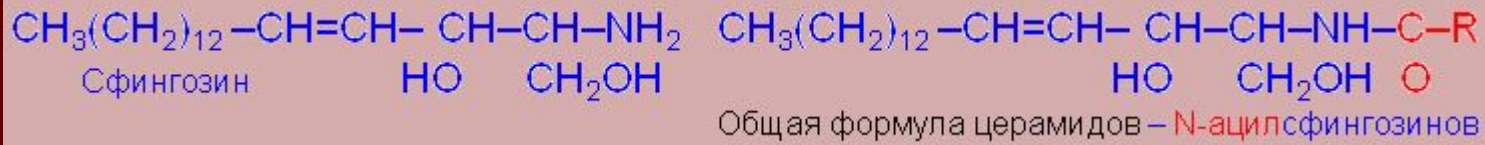
Свойства восков

В отличие от триацилглицеринов воски более устойчивы к действию света, окислителей, нагреванию; гидролизуются только в щелочной среде; не смачиваются водой, водонепроницаемы. Универсальным свойством восков является их высокая пластичность в нагретом состоянии при температурах значительно ниже температур плавления. Так, большинство восков имеют температуру плавления 60 - 64 °С, а температуру размягчения (перехода в высокопластичное состояние) около 36 - 38 °С. Кроме того, большинство восков плавятся, не давая твердого остатка. Именно эти свойства обусловили, в частности, широкое применение восков в качестве моделировочных материалов в ортопедической стоматологии.



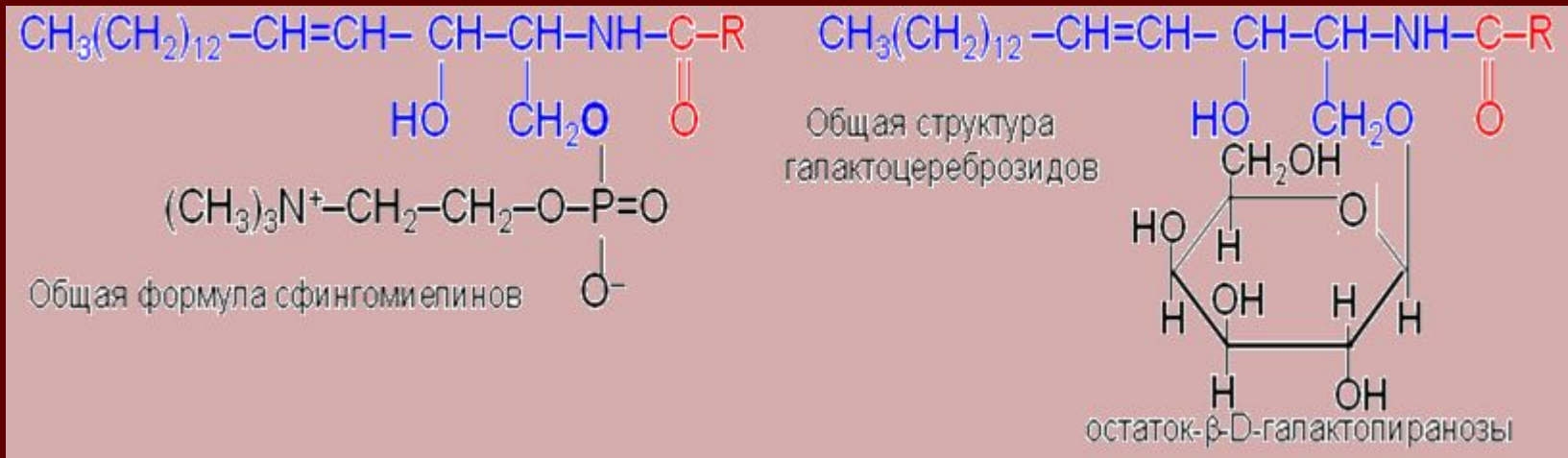
Церамиды

Церамиды – это N-ацилированные производные спирта сфингозина.



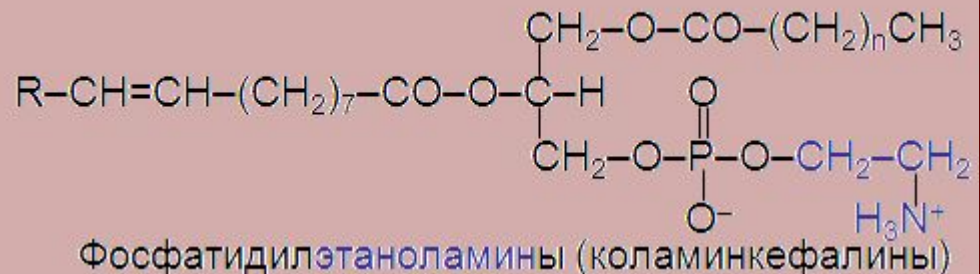
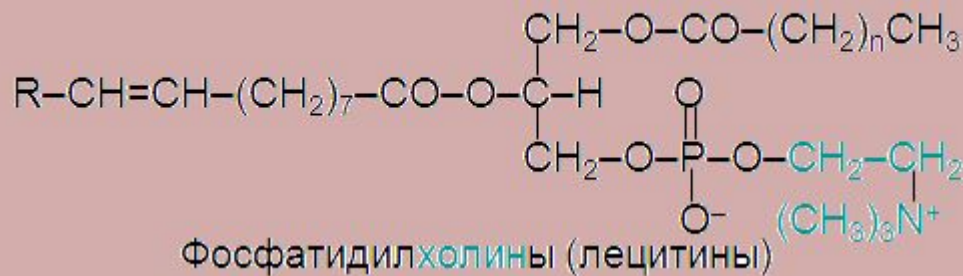
Эти соединения в незначительных количествах присутствуют в тканях растений и животных. Церамиды – твёрдые или воскоподобные вещества хорошо растворимы в хлороформе, спирте и их смеси, склонны к реакциям внутримолекулярной циклизации.

In vivo они являются предшественниками сложных липидов – сфингомиелинов, цереброзидов, ганглиозидов и др.



Фосфолипиды

Фосфолипиды являются сложными эфирами жирных кислот, фосфорной кислоты и многоатомных спиртов — глицерина (глицерофосфолипиды) или сфингозина (сфингофосфолипиды). Кроме того, их молекулы содержат сложноэфирную связь между фосфорной кислотой и каким-либо полярным соединением (чаще азотсодержащим). В воде фосфолипиды не растворимы, но набухают в ней; быстро окисляются на воздухе.



Характерной особенностью сложных липидов является их бифильность (наличие сродства как к полярным, так и к неполярным фазам). В фосфолипидах, например, углеводородные радикалы жирных кислот образуют два неполярных «хвоста», а карбоксильная, фосфатная и азотистая части — полярную «голову». На границе раздела фаз такие вещества проявляют поверхностно-активные свойства, так как одна их часть может растворяться в полярной фазе, а другая — в неполярной.

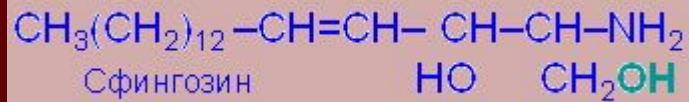
Липиды в организме выполняют структурную функцию, являясь, наряду с белками, компонентами внутриклеточных мембран и клеточных оболочек. За счёт гидрофобных взаимодействий углеводородные цепочки радикалов жирных кислот удерживаются рядом друг с другом в вытянутом состоянии во внутренней полости, образуя двойной углеродный слой; тогда как полярные группы взаимодействуют с белковыми молекулами и располагаются на внешней поверхности липидного бислоя.

Фосфолипиды обеспечивают высокое электрическое сопротивление и одностороннюю проницаемость (полупроницаемость) мембран: мембраны непроницаемы для ионов и полярных молекул и проницаемы для неполярных веществ. Поэтому для большинства анестезирующих препаратов характерна высокая растворимость в липидах, обеспечивающая их проникновение через мембраны нервных клеток.

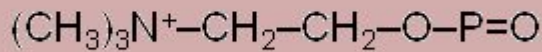
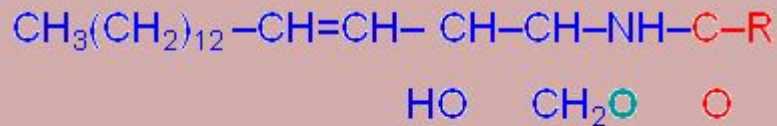
Липиды мембран представлены в основном фосфолипидами, кроме того присутствуют сфинголипиды, гликолипиды и стероиды.

Сфингофосфолипиды и гликолипиды

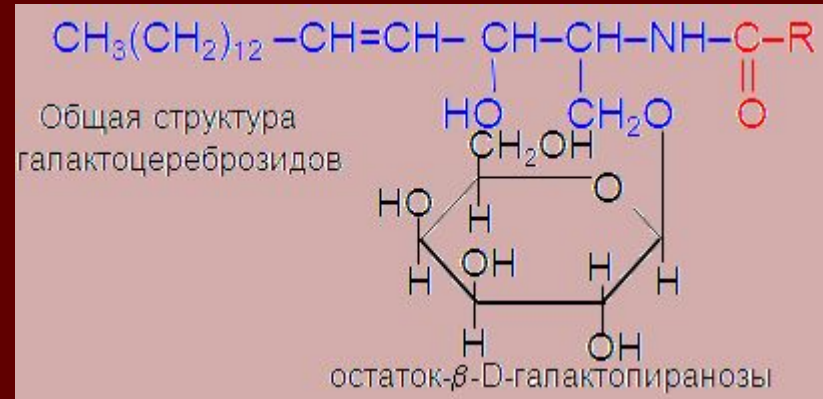
Сфингофосфолипиды похожи по структуре на глицерофосфолипиды, но вместо глицерина используется другой спирт – сфингозин.



Важную группу сфинголипидов составляют сфингомиелины, впервые обнаруженные в нервной ткани. В сфингомиелинах (в отличие от церамидов) гидроксильная группа у первого атома углерода ацилирована фосфорилхолиновой группировкой:

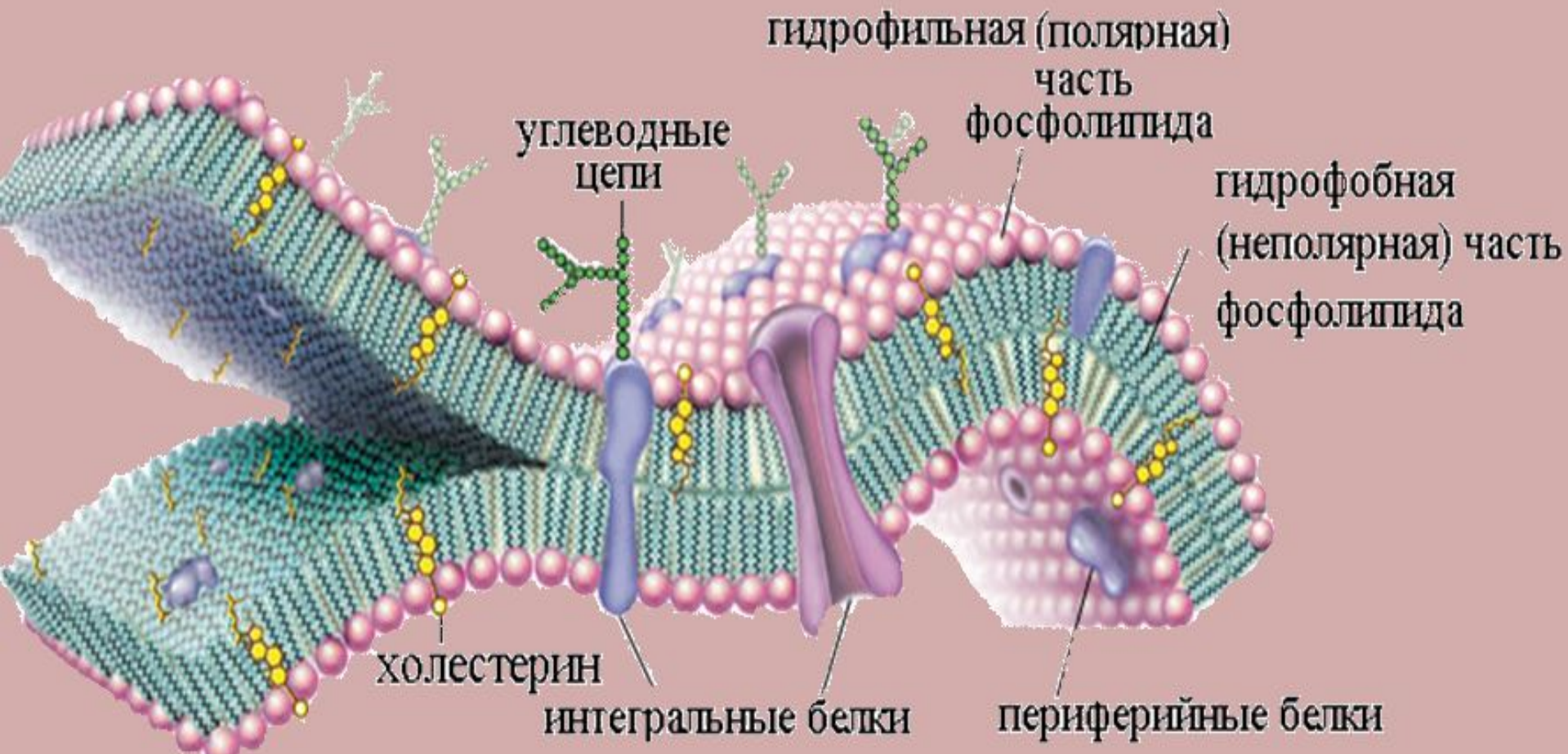


Общая формула сфингомиелинов O^-



Молекулы гликолипидов содержат остатки углеводов (чаще D-галактозы, реже D-глюкозы) и не содержат фосфорной кислоты и связанных с ней азотистых оснований. Типичные представители гликолипидов – цереброзиды и ганглиозиды. Ганглиозиды структурно схожи с цереброзидами, но вместо моносахарида содержат сложный олигосахарид.

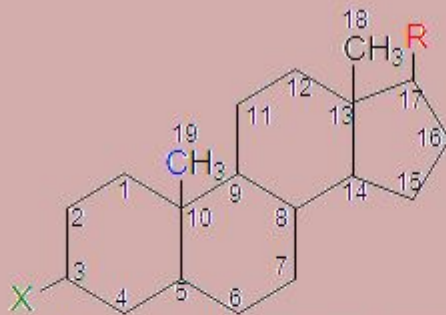
Строение клеточной мембраны



Стероиды

Стероиды широко распространены в природе и выполняют в организме разнообразные функции. К настоящему времени известно около 20 000 стероидов; более 100 из них применяются в медицине.

Стероиды имеют циклическое строение. В основе их структуры – скелет стерана, состоящий из трех конденсированных циклогексановых колец в нелинейном сочленении и циклопентанового кольца. Общая структура стероидов и принятая нумерация атомов в стеране приведены ниже.



Общий скелет стероидов

$X = -OH; -OR^+; =O$

Классификация стероидов по числу атомов углерода в R

$R = -H$ – андростан, родоначальник андрогенов (мужских половых гормонов);

$R = -H$, (C-19 отсутствует) – эстран, родоначальник эстрогенов (женских половых гормонов);

$R = -C_2H_5$ – прегнан, родоначальник гестагенов (женских половых гормонов) и кортикоидов (гормонов коркового вещества надпочечников);

$R = -CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ – холан, родоначальник желчных кислот;

$R = -CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_3$ – холестеран, родоначальник стероидов.

Стероидные гормоны

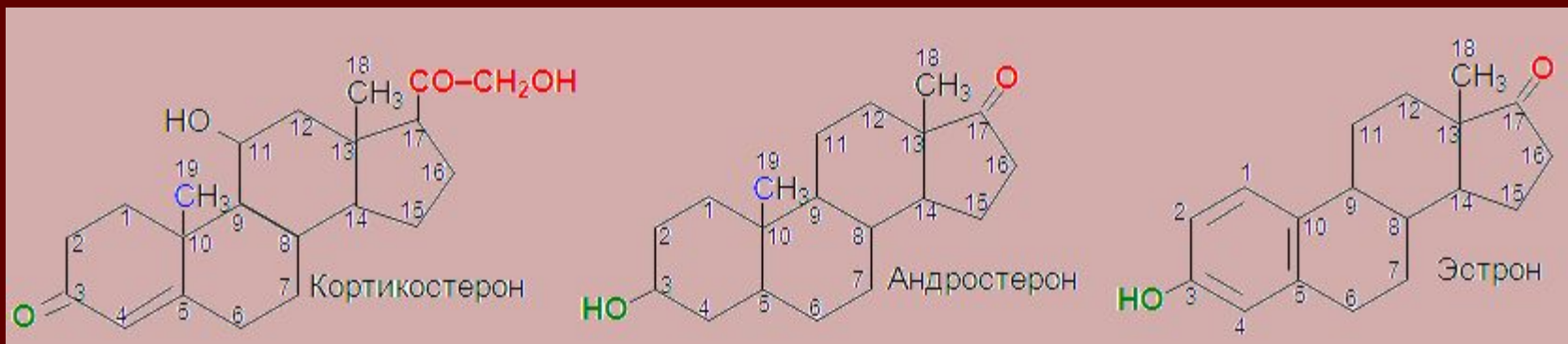
Гормоны – биологически активные вещества, образующиеся в результате деятельности желез внутренней секреции и принимающие участие в регуляции обмена веществ и физиологических функций в организме.

Гормоны — промежуточное звено между нервной системой и ферментами. Синтезированные в железах внутренней секреции гормоны переносятся током крови к органам-мишеням и там либо повышают каталитическую активность соответствующих ферментов, либо ускоряют их биосинтез. Есть гормоны стероидной структуры, они могут быть производными аминокислот, пептидов.

Кортикостероиды (кортикоиды) образуются в корковом веществе надпочечников и регулируют углеводный и солевой обмен. Их боковая цепь у C-17 включает два атома углерода в виде гидроксикетонной группировки. Примеры - кортикостерон и преднизолон. Кортикостерон действует как антагонист инсулина, повышая содержание глюкозы в крови. Преднизолон используется для лечения ревматизма, бронхиальной астмы.

Андрогены стимулируют развитие вторичных половых признаков, влияют на эндокринную систему, обладают сильным анаболическим эффектом.

Эстрогены контролируют некоторые важные циклы в женском организме, используются при лечении гипертонии и других заболеваний.



Стерины

Как правило, клетки очень богаты стеринами. В зависимости от источника выделения различают зоостерины (из животных), фитостерины (из растений), микостерины (из грибов) и стерины микроорганизмов. В основе структуры стерина лежит скелет углеводорода холестерина, алифатический радикал R которого включает 8 атомов углерода.

В качестве обязательного заместителя стерина содержат гидроксильную группу при C-3, т. е. являются вторичными спиртами (поэтому в их названии часто присутствует окончание -ол). Примеры - встречающиеся в животных клетках холестерин, относящийся к 5 α -стероидам; холестерин и др.

Из общего количества холестерина, содержащегося в организме (250 г при массе тела 65 кг), только около 20 % его поступает с пищей. Основное количество холестерина синтезируется в организме. Нарушение обмена холестерина приводит к отложению его на стенках кровеносных сосудов и, как следствие, к уменьшению эластичности сосудов (атеросклерозу). Кроме того, он может накапливаться в виде желчных камней.

Основные функции холестерина.

1. Структурная функция.

Холестерин является важным компонентом клеточных мембран.

2. Гормональная функция.

Холестерин отвечает за выработку половых гормонов, гормонов надпочечников.

3. Пищеварительная функция - образование желчных кислот.

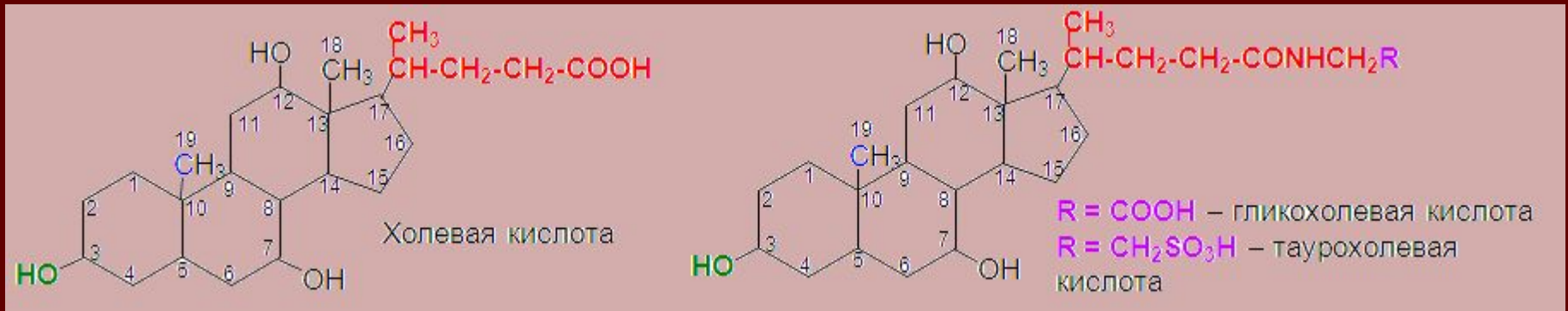
4. Участвует в синтезе витамина D.



Желчные кислоты

В печени стерины, в частности холестерин, превращаются в желчные кислоты. Алифатическая боковая цепь у C-17 в желчных кислотах, производных углеводорода холана, состоит из 5 атомов углерода и включает концевую карбоксильную группу. Из желчи человека выделены четыре кислоты, которые получили название холевых кислот. Наиболее распространенная среди них — сама холевая кислота.

Другие холевые кислоты отличаются отсутствием одной или двух гидроксильных групп у C-7 и C-12. Желчные кислоты находятся в организме также в виде амидов по карбоксильной группе (посредством пептидной связи к ним присоединены остатки глицина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ или таурина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$). Натриевые и калиевые соли этих соединений обладают поверхностно-активными свойствами. Эмульгируя жиры пищи, они улучшают их усвоение, а также активируют липазу — фермент, катализирующий гидролиз жиров.



Спасибо за внимание