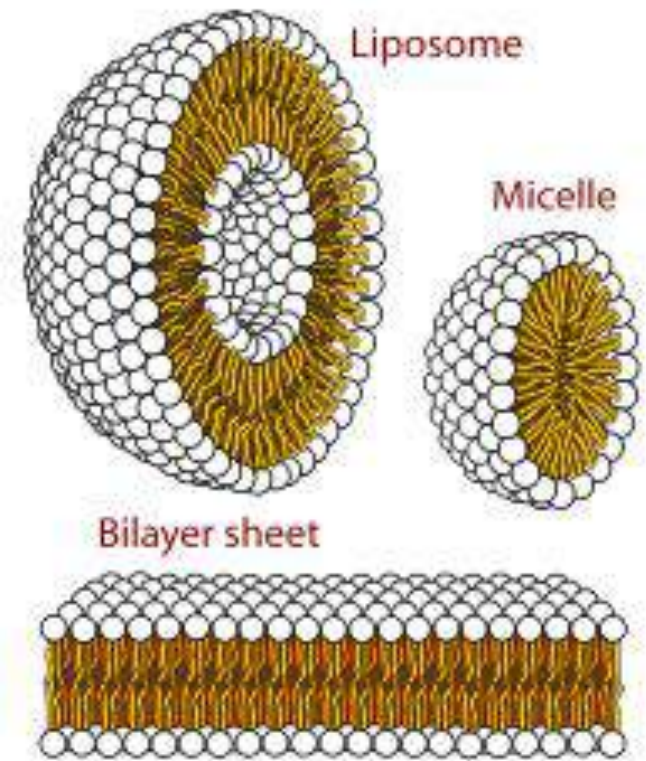


Лекція 3. Ліпіди



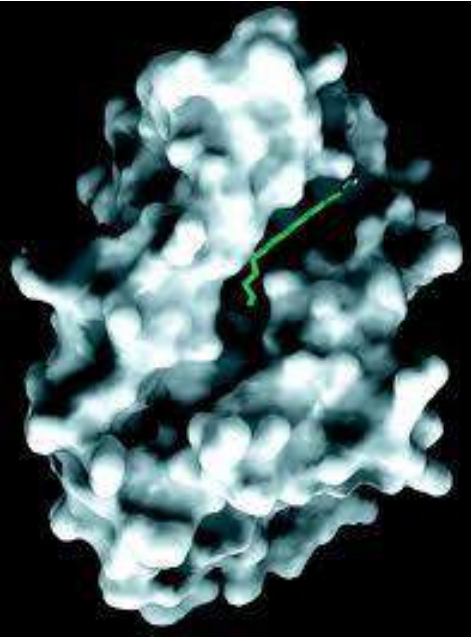
К.х.н., старший викладач
кафедри загальної хімії
Яновська Ганна Олександрівна

ЛІПІДИ

- група різних за хімічною будовою органічних речовин біогенного походження, які **не розчиняються** в воді, але розчиняються в органічних розчинниках – ефірі, хлороформі, ацетоні, бензолі та ін.



ФУНКЦІЇ ЛІПІДІВ



Жири є формою запасання енергії, фосфоліпіди та стероїди входять до складу біологічних мембран, інші ліпіди, що містяться в клітинах в менших кількостях можуть переносити електрони, бути коферментами, гормонами, вторинними посередниками під час внутрішньоклітинної передачі сигналу, емульгаторами у шлунково-кишковому тракті.

Представники жирних кислот

Насичені

- Пальмітинова
 $C_{15}H_{31}COOH$ ($C_{16:0}$)
- Стеаринова
 $C_{17}H_{35}COOH$ ($C_{18:0}$)
- Арахінова
 $C_{19}H_{39}COOH$ ($C_{20:0}$)

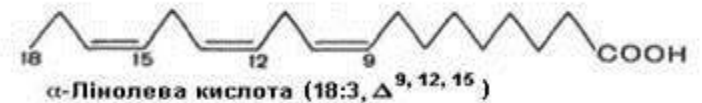
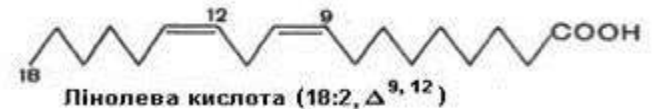
Мононенасичені

- Пальмітоолеїнова
 $C_{15}H_{29}COOH$ ($C_{16:1}$)
- Олеїнова
 $C_{17}H_{33}COOH$ ($C_{18:1}$)



Поліненасичені

- Лінолева
 $C_{17}H_{31}COOH$ ($C_{18:2}$)_{9,12}
- Ліноленова
 $C_{17}H_{29}COOH$
($C_{18:3}$)_{9,12,15}
- Арахідонова
 $C_{19}H_{31}COOH$
($C_{20:4}$)_{5,8,11,14}



КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ

Ліпіди

I. Омилювані

I.1 Прості

Воски

Тригліцериди

I.2 Складні

Фосфоліпіди

Сфінголіпіди

Гліколіпіди

II. Неомилювані

II.1 Стероїди

II.2 Терпени

Розрізняють дві групи омилюваних ліпідів: прості і складні.

✓**прості** (естери жирних кислот зі спиртами) ;

✓**складні** (такі, що крім залишку жирної кислоти та спирту містять ще додаткові групи: вуглеводні, фосфатні та інші)

Воски – це естери вищих одноатомних спиртів та вищих жирних кислот



Мірициловий спирт
 $C_{30}H_{61}OH$

Цетиловий спирт
 $C_{16}H_{33}OH$

представники

Ланолін – суміш ефірів холестеролу і вищих жирних кислот

Спермацет – складний ефір цетилового спирту пальмітинової кислоти

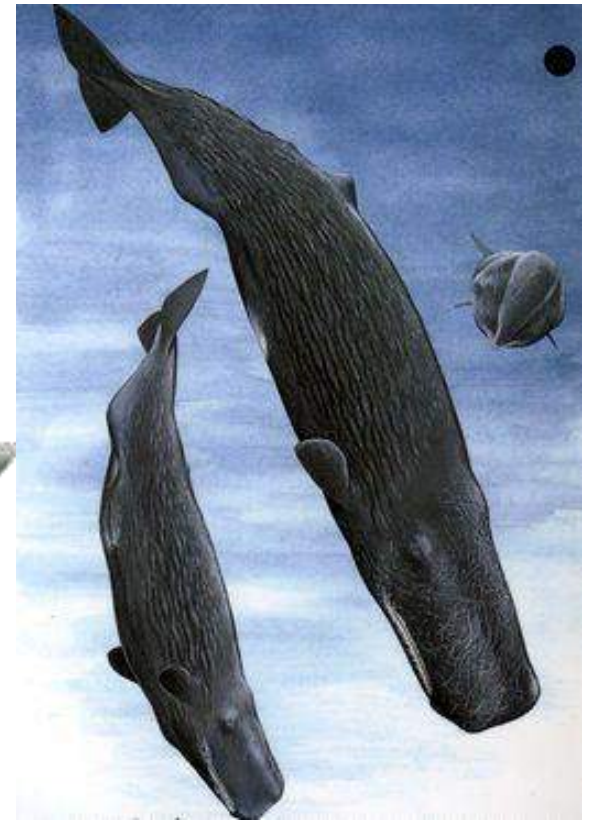


Бджолиний віск – складний ефір мірицилового спирту і пальмітинової кислоти



Воски

Воски утворюють захисне змащування на листі рослин, шкірі та вовні тварин, пір'ї птахів, а також є головним ліпідним компонентом багатьох видів морського планктону – одного з основних джерел їжі для океанської фауни; спермацет забезпечує плавучість великих морських ссавців



Прості омилювані ліпіди

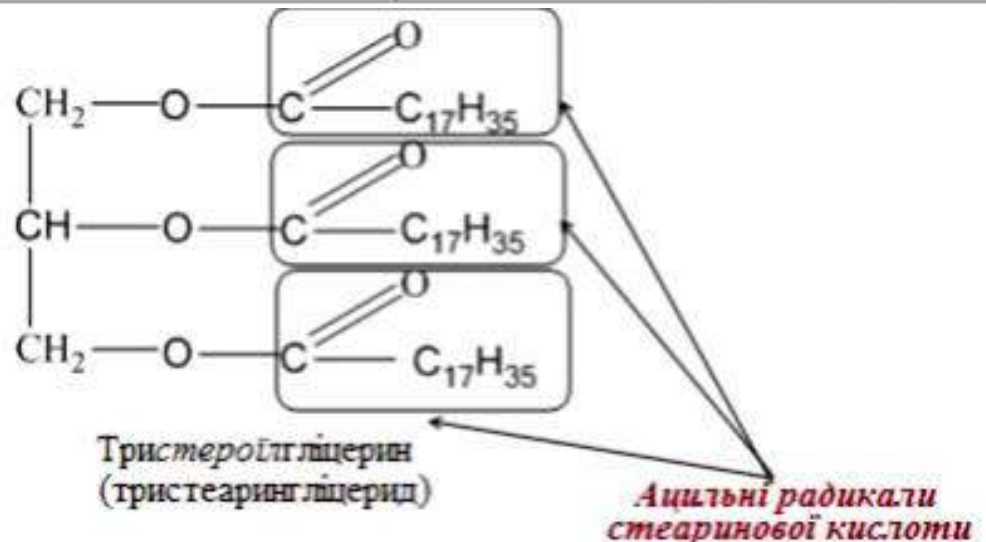
Класифікація ВОСКІВ

Воски

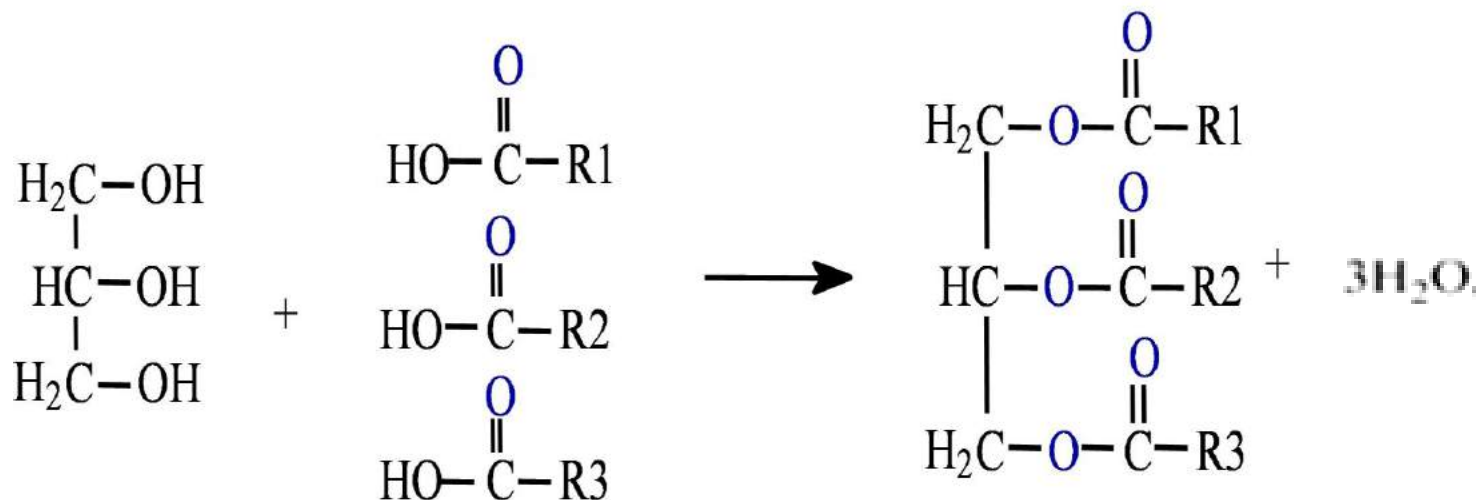
Тригліцериди (жири)

Тип воску	Тваринні воски	Рослинні воски
Приклад	Спермацет	Карнаубський воск
Будова естеру, що є основною складовою частиною воску	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O}$ Цетилпальмітат	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O}$ Меріцилцеротинат
Приклад	Бджолиний воск	
Будова естеру, що є основною складовою частиною воску	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O}$ Меріцилпальмітат	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O}$ Меріциллігноцеротинат

Тригліцериди – це прості ліпіди, які за хімічним складом належать до естерів, утворених триатомним спиртом гліцерином і вищими карбоновими кислотами:



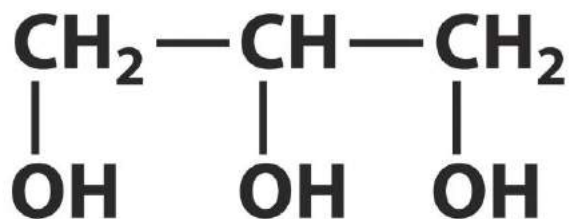
Омилювальні ліпіди



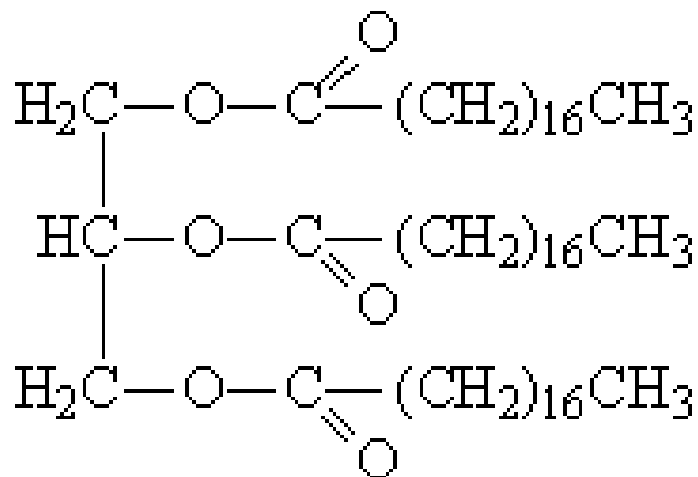
гліцерол

жирна кислота

триацилгліцерол

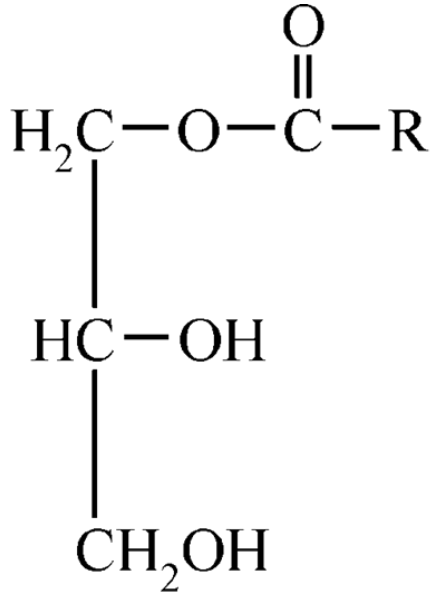


гліцерол

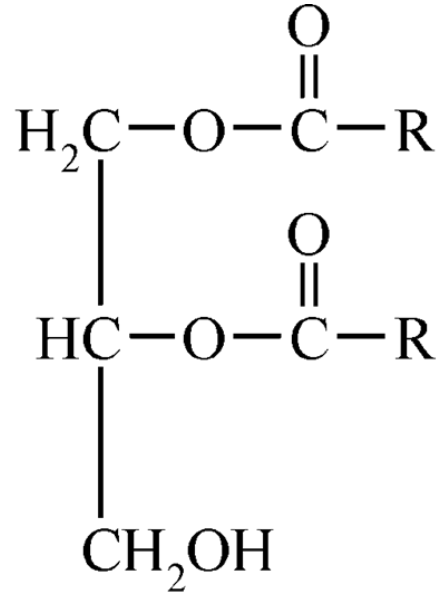


тристеариногліцерол

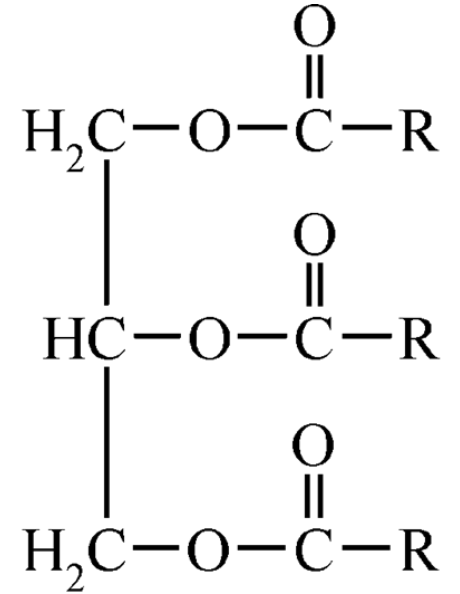
Жири



Моноацилгліцерин



Диацілгліцерин

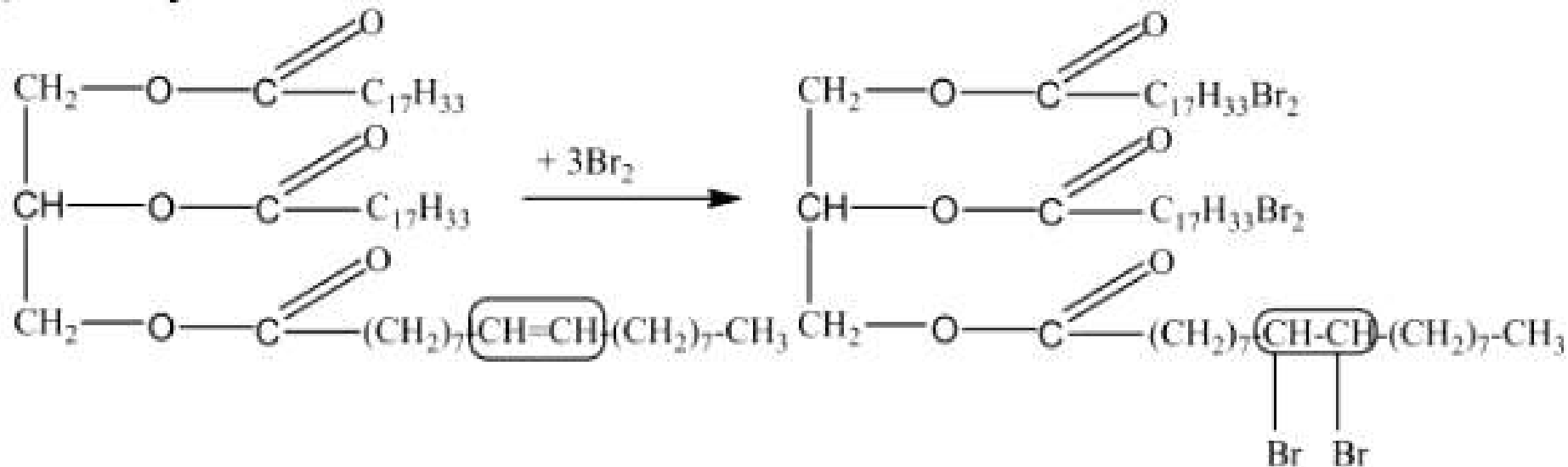


Триацілгліцерин

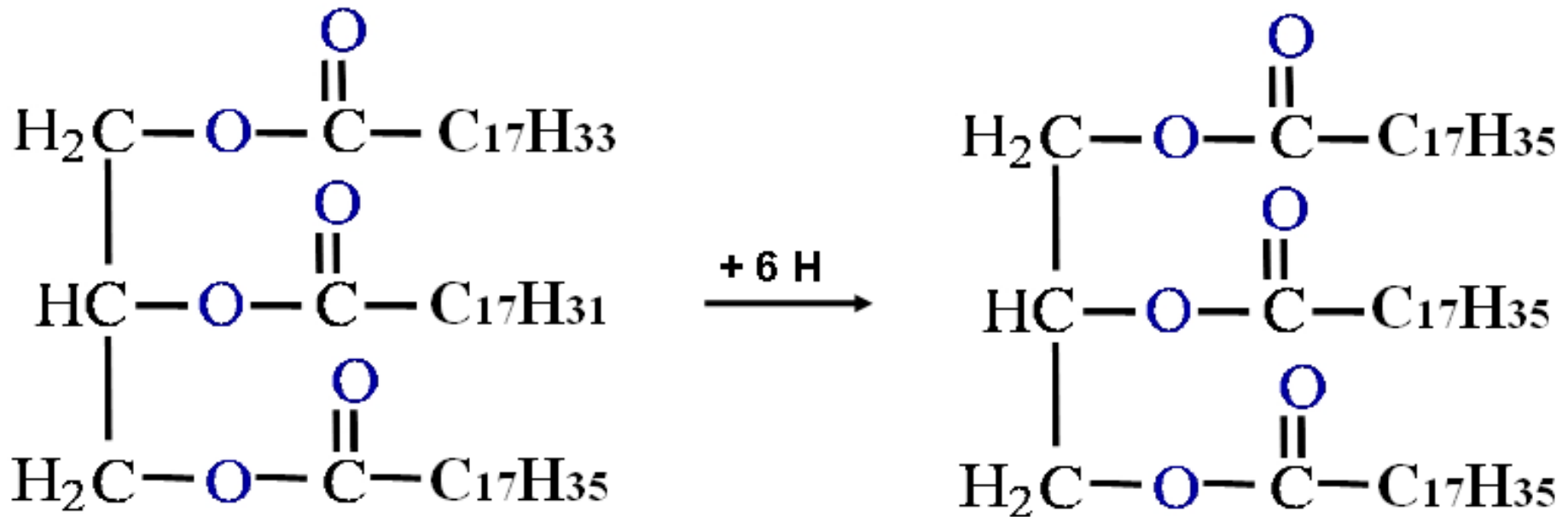
2) Реакції присднання (для кислот залишки яких містять кратні зв'язки)
а) гідрогенування



б) галогенування



Реакція гідрогенізації

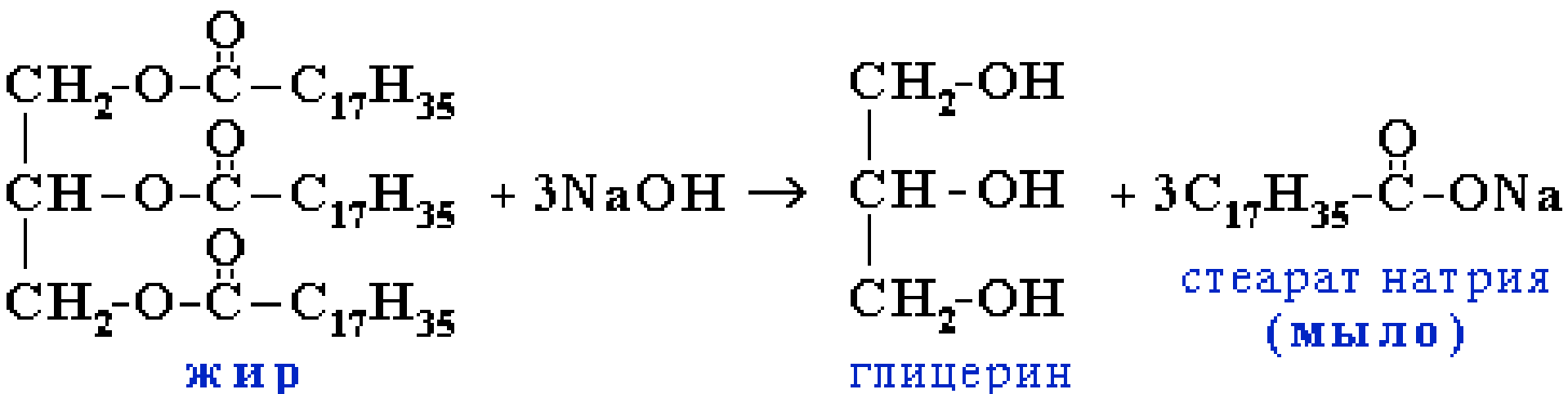


олеолінолеостеарол

тристеарол

Ступінь насиченості жирів характеризують йодним числом – кількістю грам йоду, що може приєднатися до 100 грам жиру

Реакція омилення



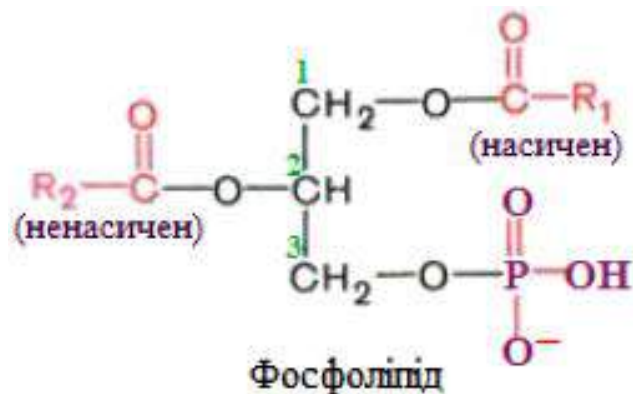
Для характеристики тригліцеридів використовують:

- **число омилення** – це кількість міліграмів КОН, яка витрачається при гідролізі 1 г жиру;
- **кислотне число** – це число міліграмів КОН, яке необхідне для нейтралізації вільних жирних кислот, яке міститься в 1 г жиру;
- **йодне число** – це число грамів йоду, яке може приєднатися до подвійних зв'язків 100 г жиру. Йодне число є мірою ненасиченості кислот жирів;
- **ефірне число** – це різниця між числом омилення та кислотним числом і характеризує вміст залишків жирних кислот, естерзв'язаних з залишками гліцерину.

Складні омилювані ліпіди

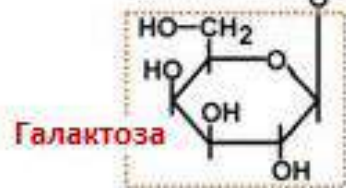
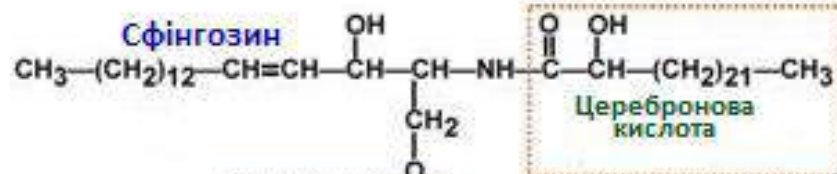
Фосфоліпіди

- Фосфогліцериди
- Плазмогени
- Фосфооліпіди

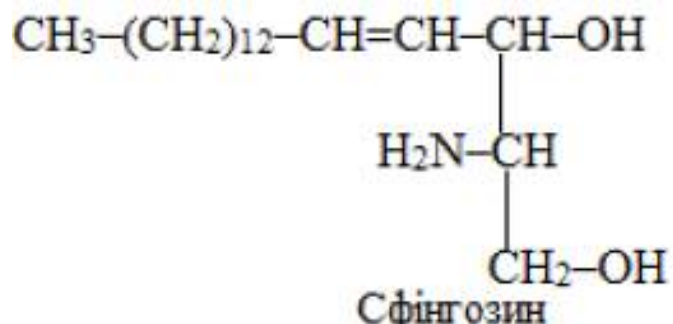


Сфінголіпіди

- Цераміди
- Сфінгомієліни

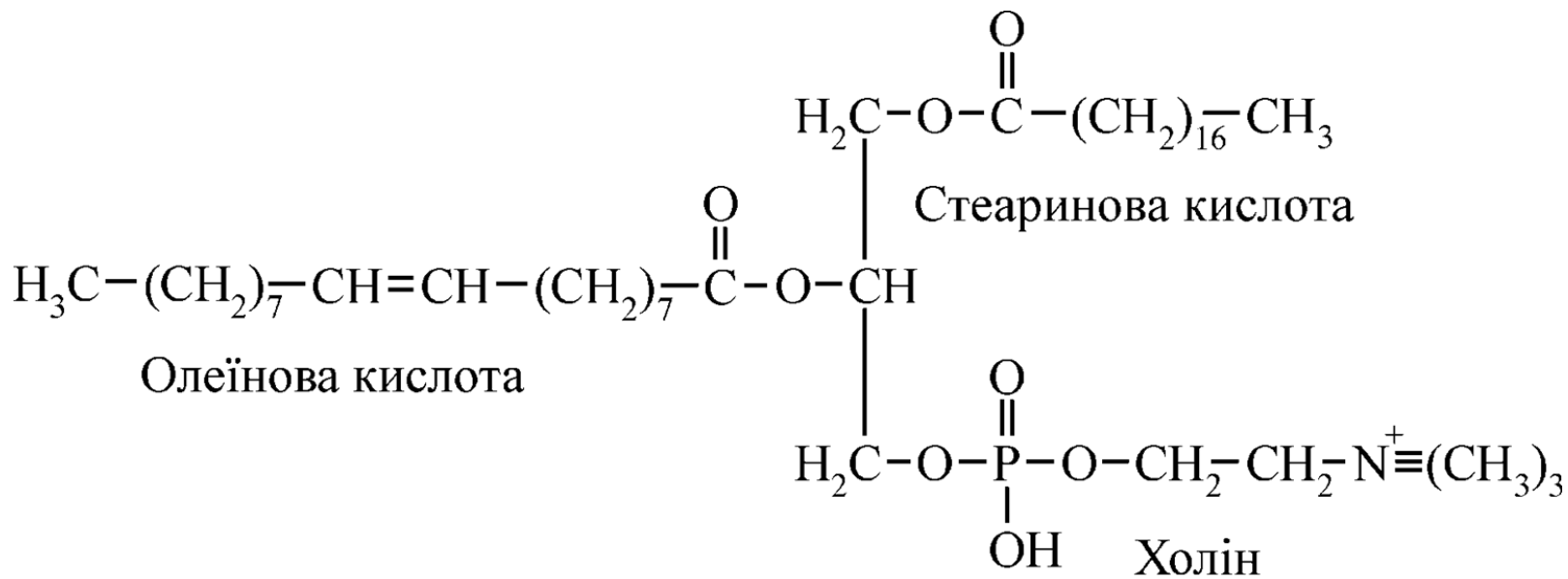


Цереброзид



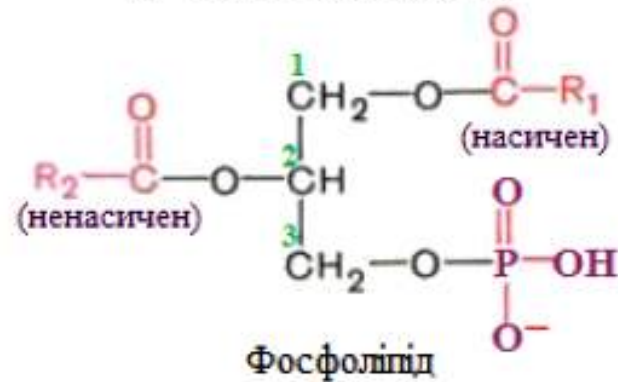
Фосфоліпіди

- естери спирту (гліцерину або сфінгозину), утворені в результаті його естерифікації як жирними кислотами, так і ортофосфатною кислотою. Ортофосфатна кислота, окрім того, додатково естерифікується іншим спиртом (холіном, етаноламіном, інозитолом, серином або гліцерином)



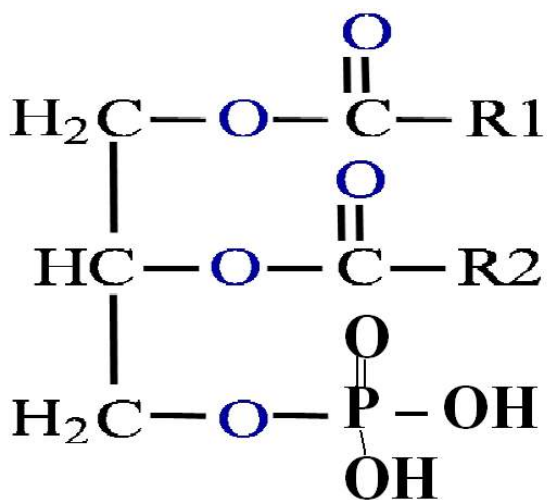
L- α -Фосфатидилхолін (лецитин)

І. ФОСФОЛІДИ

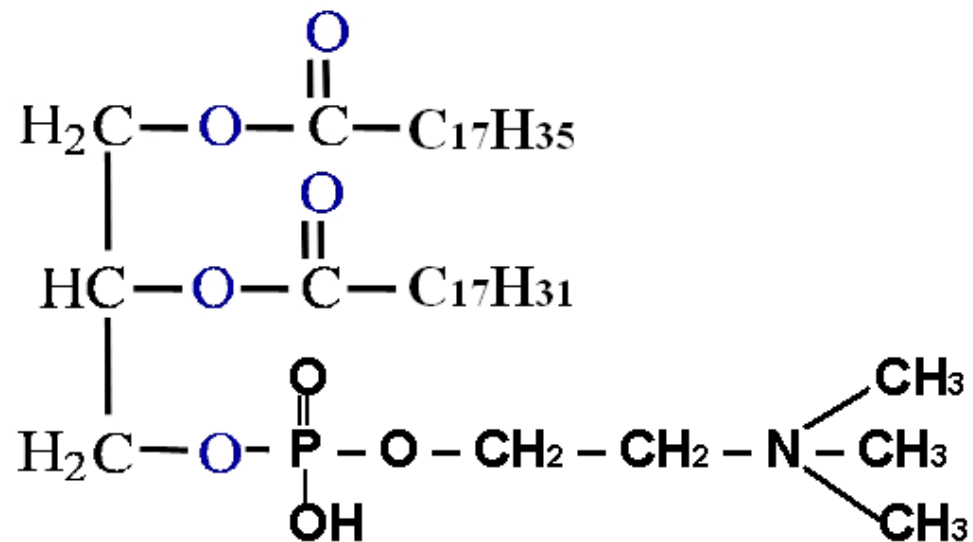


Фосфогліцериди	Плазмогени	Фосфооліпіди
<p style="text-align: center;">Фосфогліцерид</p>	<p style="text-align: center;">Плазмогени</p>	<p style="text-align: center;">Фосфооліпіди</p>
Де X – азотиста основа	Де X – азотиста основа	Де Y – протонізована аміногрупа
Коламінкефаліни $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Коламін	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Коламін	$\text{Y} = -\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3, -\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_3,$
Лецитіни $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Холін	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Холін	$\text{Y} = -\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{CH}_3)_2, -\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$
Серинкефаліни $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ Серин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ Серин	

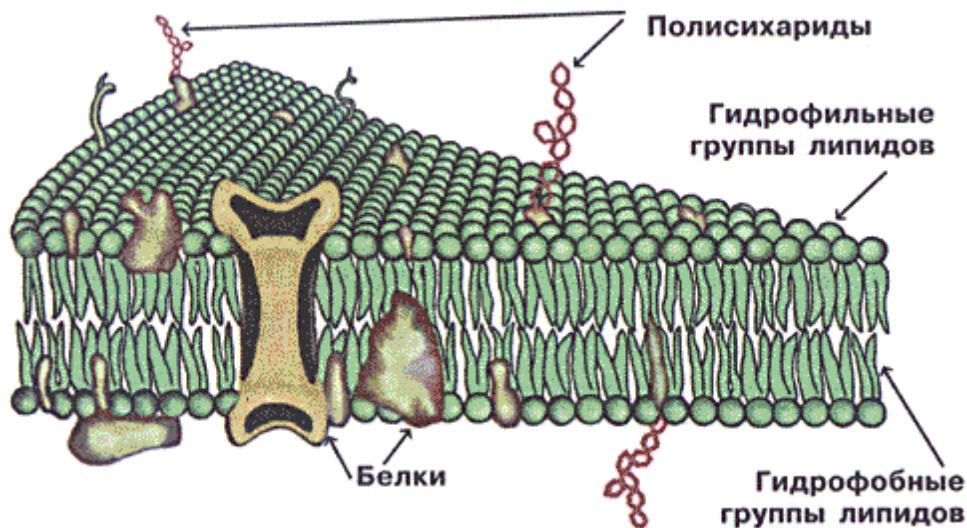
Фосфогліцериди



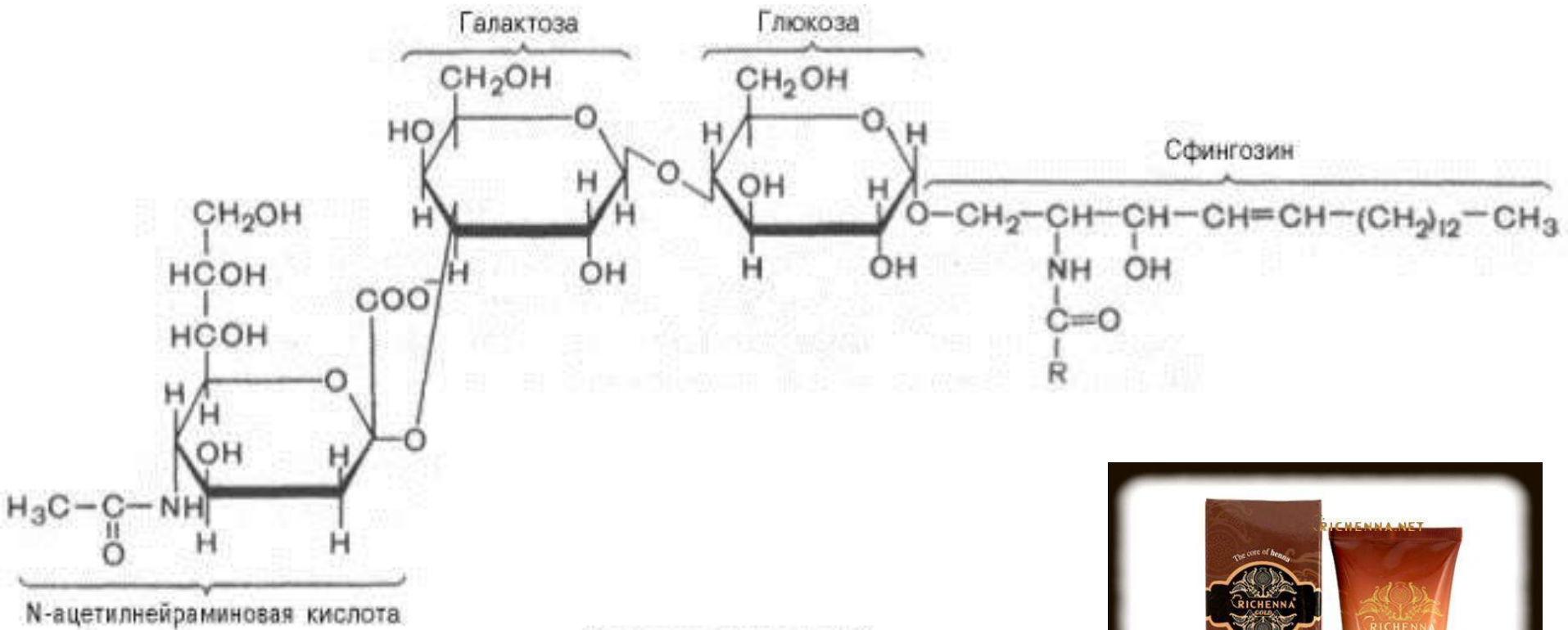
Фосфатидна кислота



лецитин



Фосфатиди

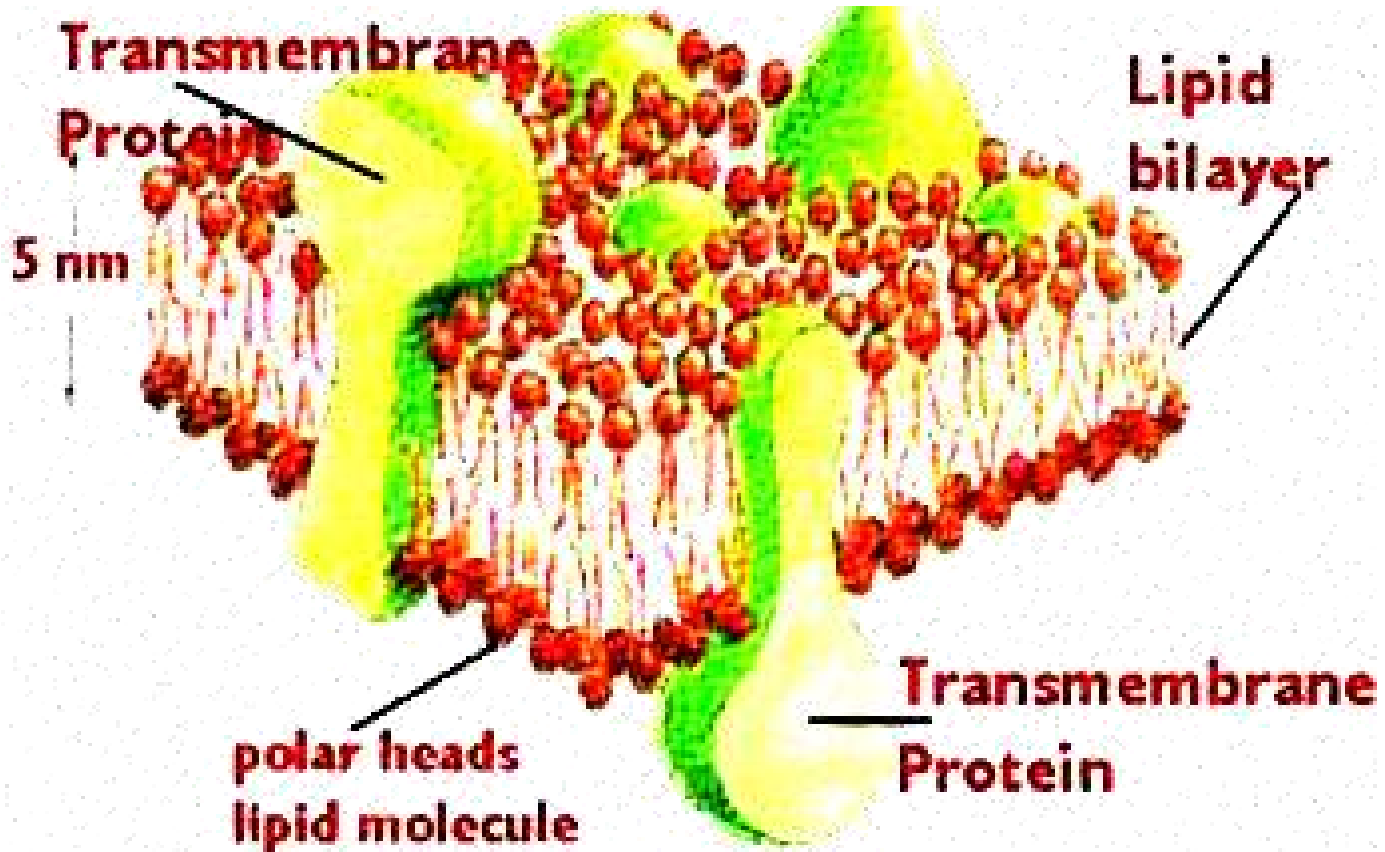


Гематозид (ганглиозид)



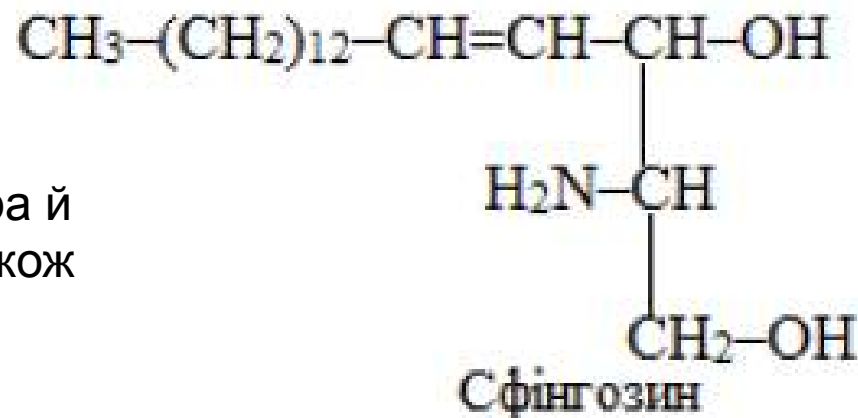
Функції фосфоліпідів

Є головною структурною частиною мембран клітин та субклітинних структур, формуючи мембрани та надаючи середовище для функціонування мембранних ферментів



II. СФІНГОЛІПІДИ

Цераміди присутні в еритроцитах, печінці, селезінці, а сфінгомієліни – в нервових тканинах, червоних кров'яних тільцях і в кришталику ока. Особливо багаті на них сіра й біла речовина мозку (20% усіх ліпідів), а також оболонки аксонів периферійної нервової системи. Знайдені вони і в печінці, нирках, легенях, селезінці, еритроцитах.

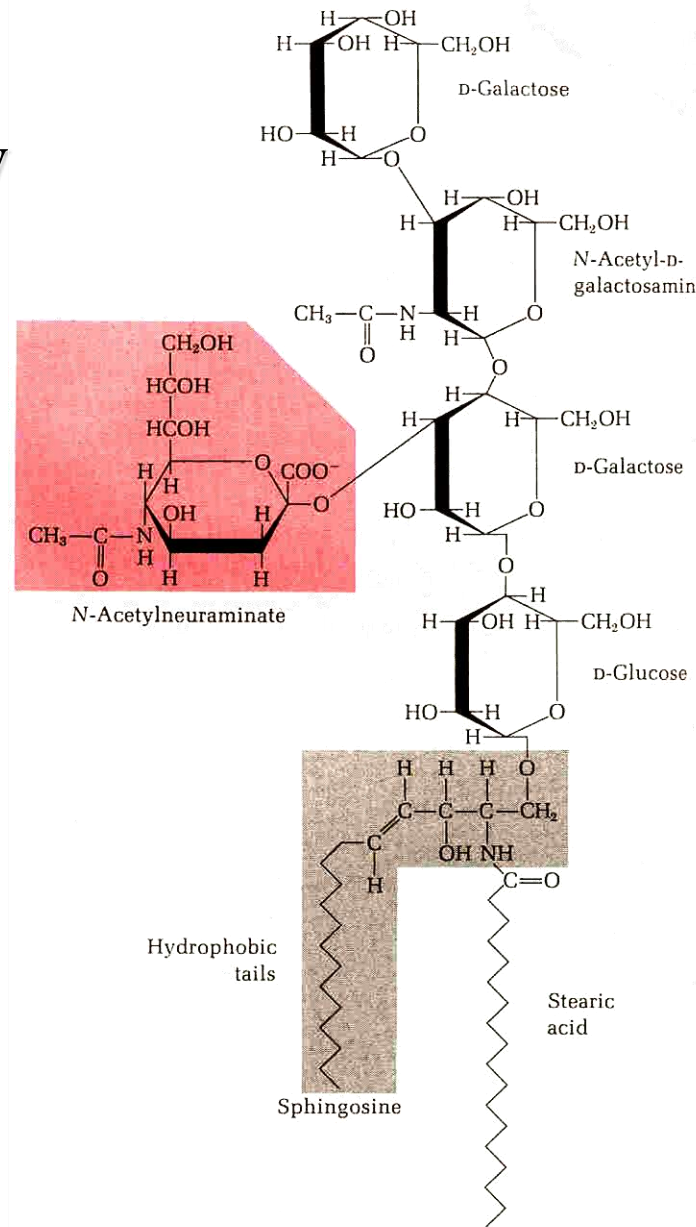
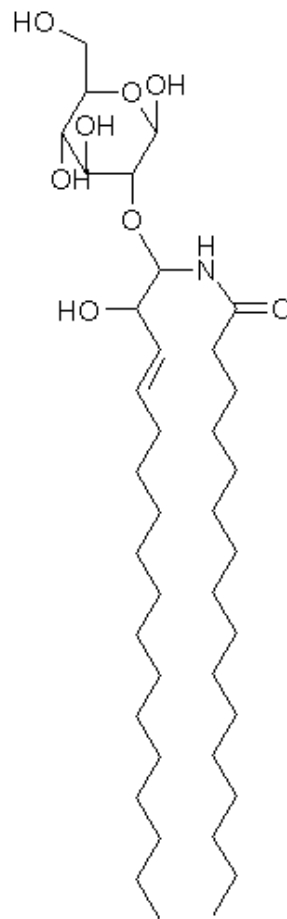
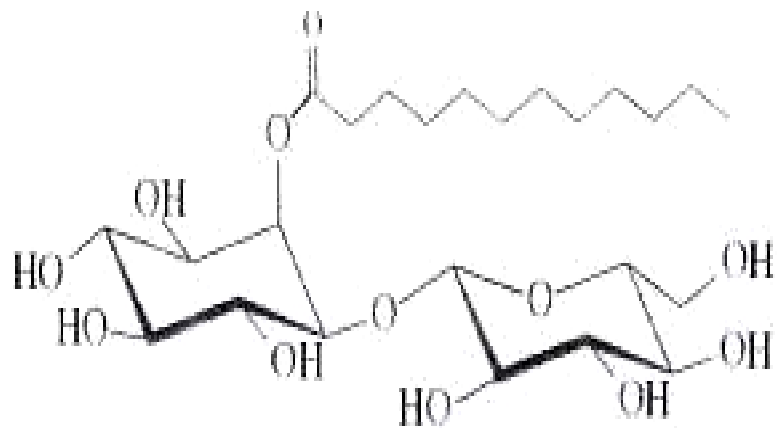


Цераміди	Сфінгомієліни
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{HN}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{H} \end{array}$ <p>Церамід</p>	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{HN}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ <p>Сфінгомієлін</p> <p style="color: blue; text-align: center;">Залишок холіну</p>
<p>R_1 – найчастіше це кислотні залишки таких кислот:</p> <p>лігноцеринова $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$; нервонова $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$ (Склад: $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{COOH}$)</p>	

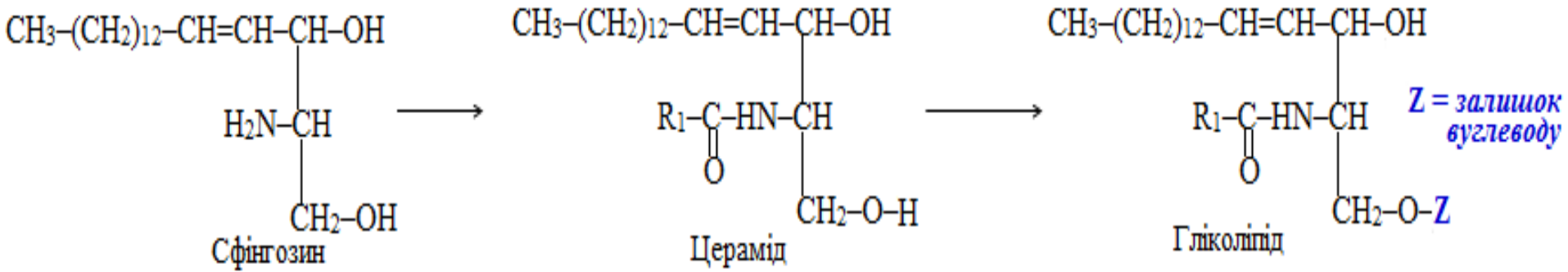
Гліколіпіди

- група складних ліпідів, що містять у своєму складі вуглеводи

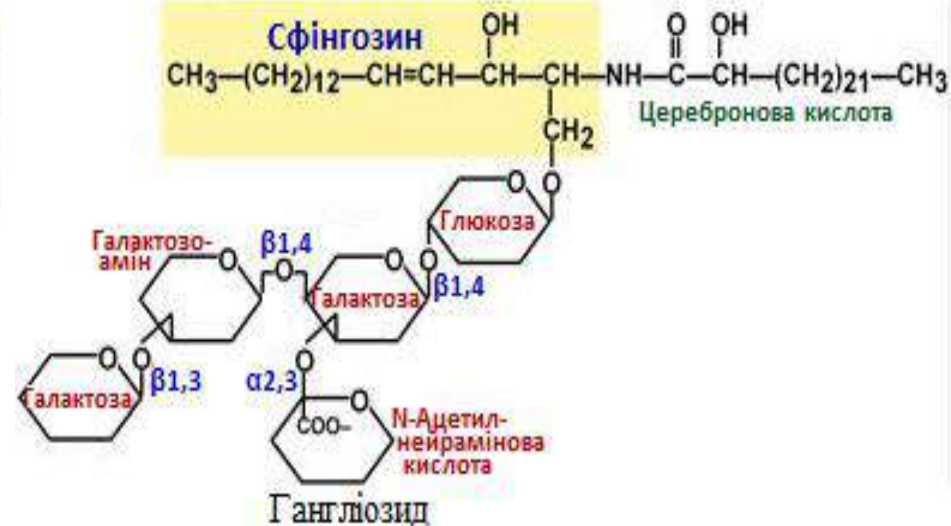
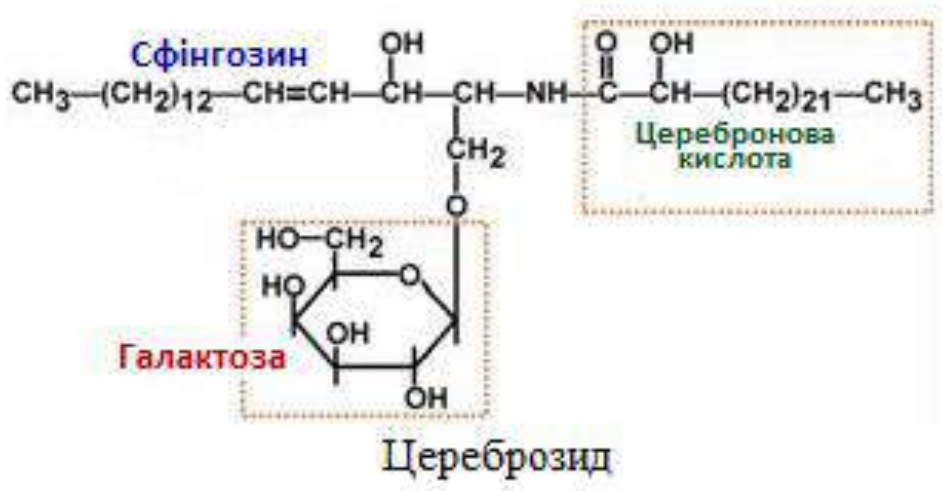
Особливо великий вміст гліколіпідів у мембранах нервових клітин та, зокрема, в мієліновій оболонці.



III. ГЛІКОЛІПІДИ

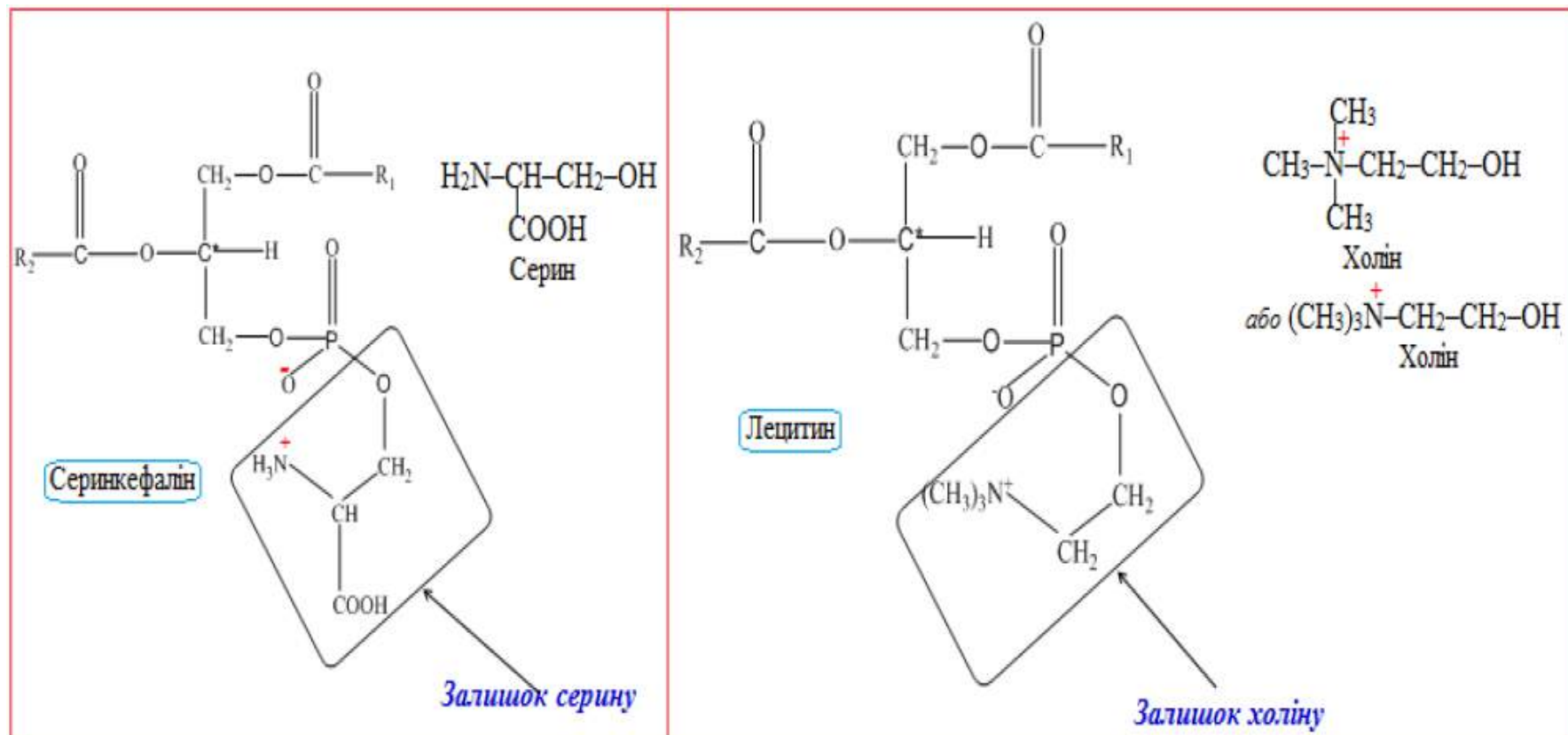


Цереброзиди	Гангліозиди
Де Z – найчастіше D-глюкоза чи D-галактоза	Де Z – олігосахариди, одним з фрагментів якого є сіалова кислота (N-ацетилнейрамінова)

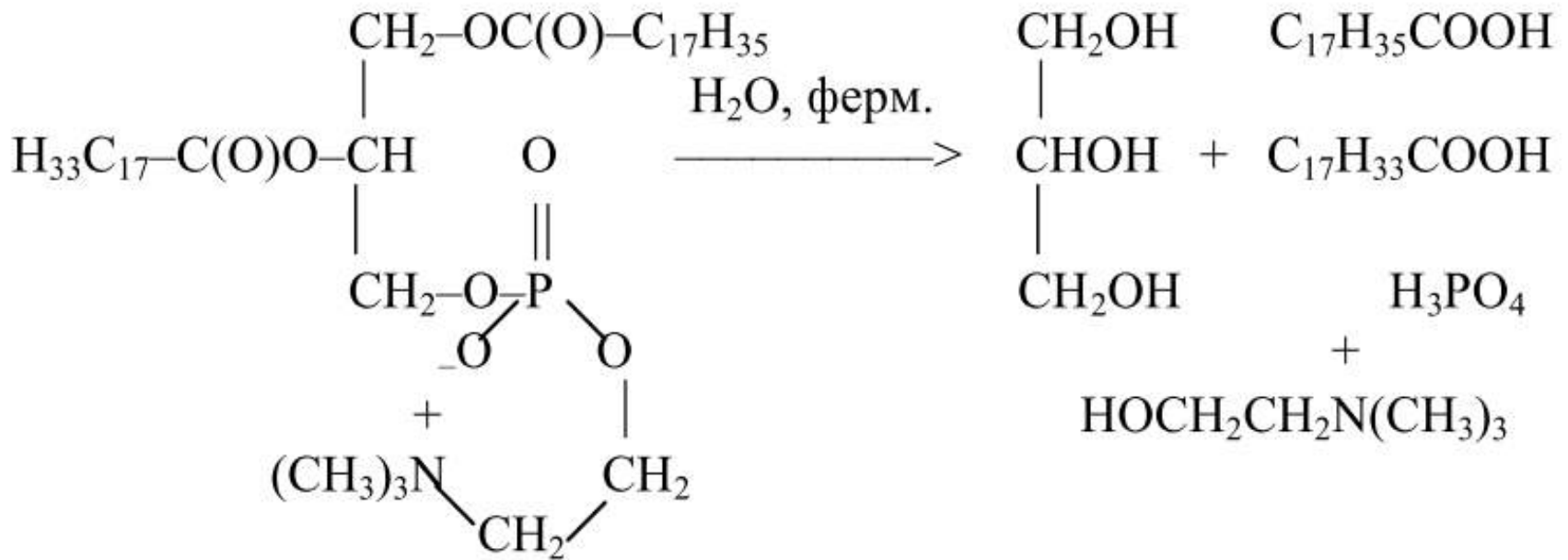


Біологічна роль гліколіпідів. Гліколіпіди зосереджуються на поверхні всіх плазматичних мембран і складають 5% ліпідних молекул зовнішнього моношару і сильно розрізняються у різних видів і навіть у різних тканинах одного виду. Цереброзиди – тверді речовини, нерозчинні у воді, добре розчинні в органічних розчинниках. Вони збагачують мозкові тканини, особливо білу речовину мозку (мієлінова оболонка). Гангліозиди локалізуються переважно в мембранах нервових клітин.

Загальні структурні формули фосфогліцеридів, що належать до серинкефалінів і лецитинів наведені нижче:

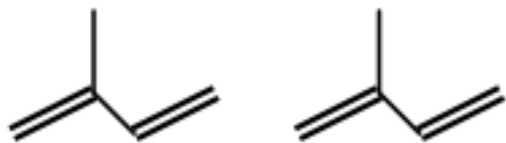


Складні ліпіди також підлягають гідролізу



- **Лецитини** – це гліцериди, в яких дві спиртові групи гліцерину естерифіковані двома різними жирними кислотами і вміщують фосфохолінове угруповання, яке при гідролізі утворює неорганічний фосфат і холін.
- **Кефаліни** – естери гліцерину, до складу якого входить коламін (етаноламін). Виділені з тканин головного мозку (kerphale – голова).

Неомилювані ліпіди не гідролізуються у лужному чи кислому середовищі. Вони діляться на стероїди та терпени.

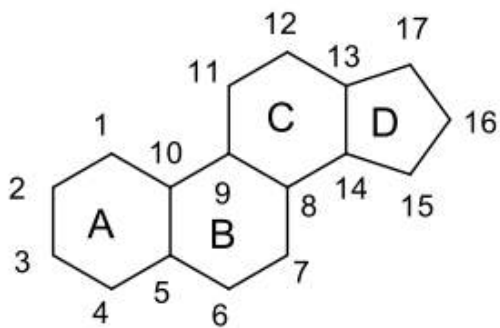


Ізопрен C_5H_8

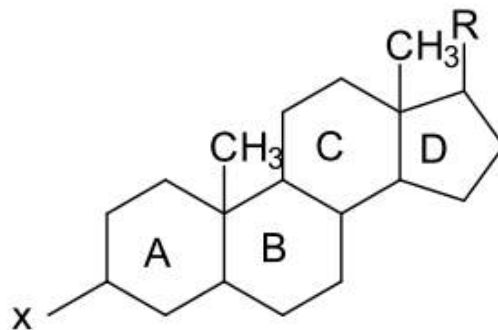


Лимонен

- **Стероїди** – це речовини рослинного та тваринного походження, основою структури яких є скелет повністю гідрованого циклопентанофенантрону (стерану).



Стеран

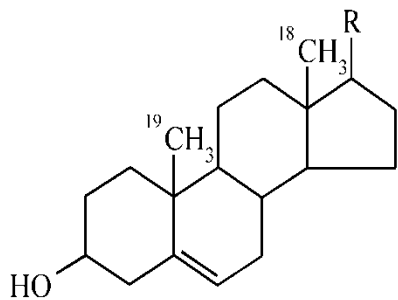


Загальний скелет стероїдів
(x – OH; –OR ; =O)

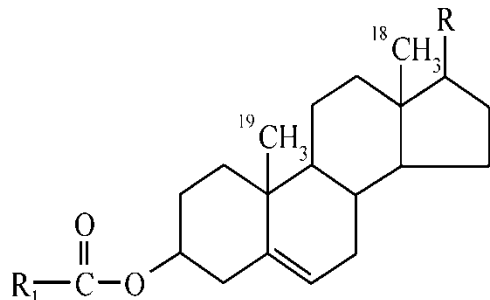
вітамін Д, жовчні кислоти

Стероїди

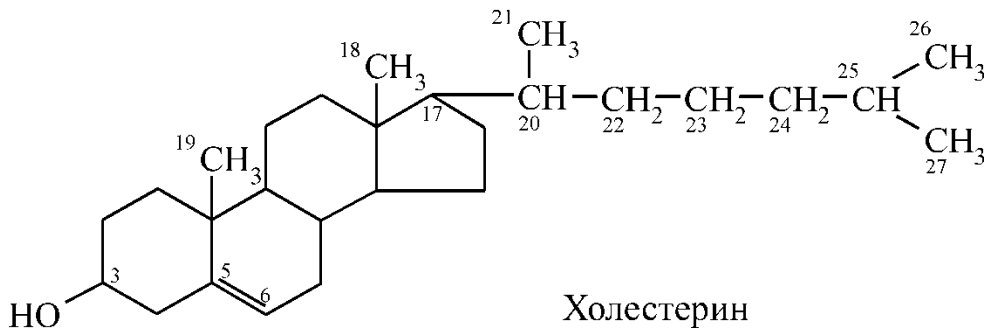
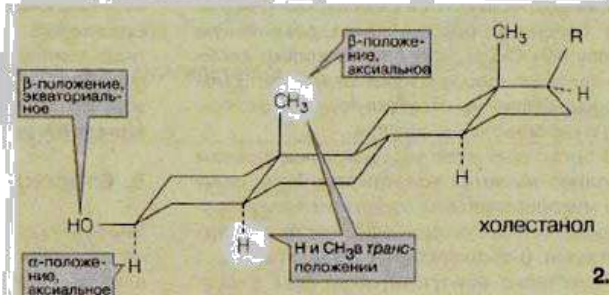
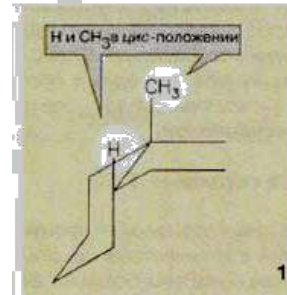
- похідні циклопентанпергідрофенантрону (стерану);
стероїди, що містять ОН-групу, називаються *стеринами*
(*стеролами*), а ефіри стеринів та жирних кислот - *стеридами*



Стерин



Стерид

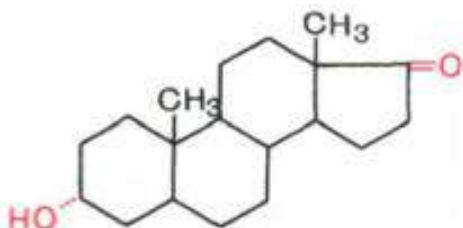


Холестерин

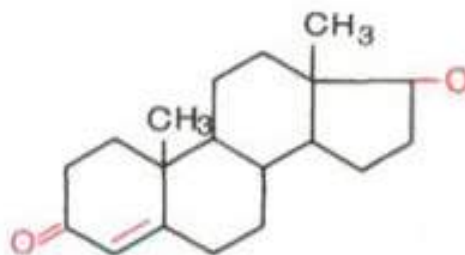


Похідні стерану – статеві гормони

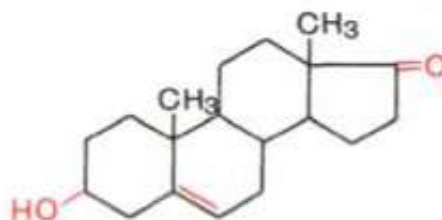
Чоловічі статеві гормони



Андростерон

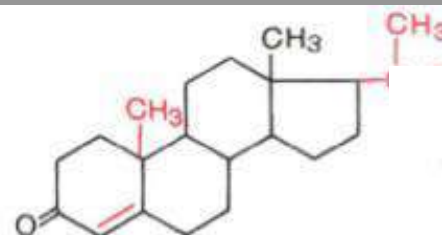


Тестостерон

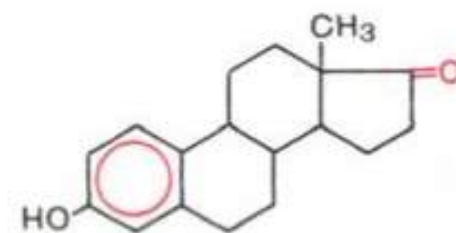
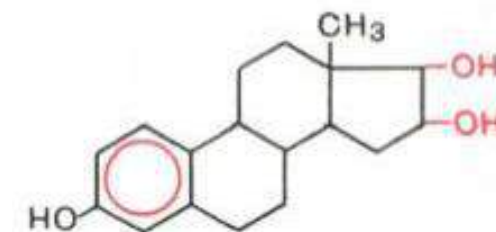
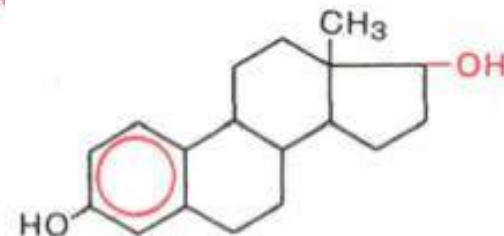


Дегидроепиандростерон

Жіночі статеві гормони



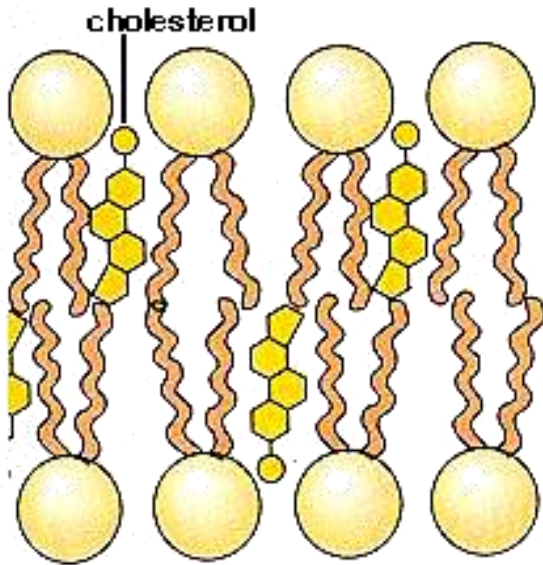
Прогестерон



Естрон

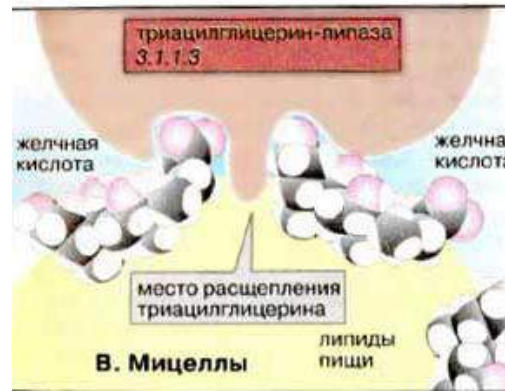
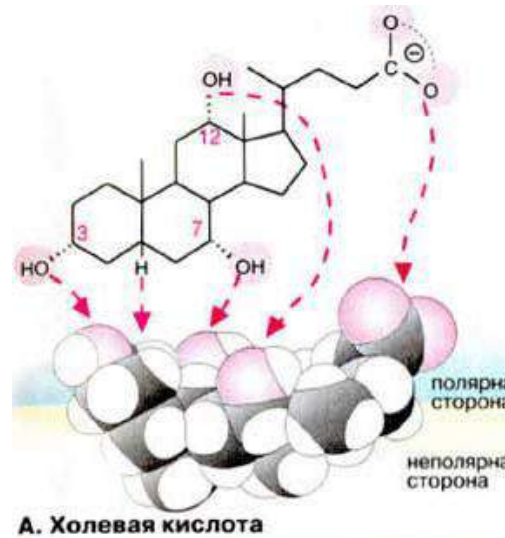


Функції стероїдів



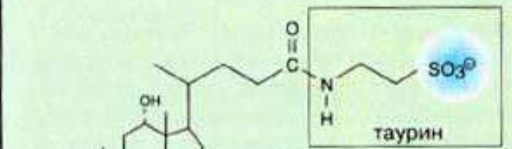
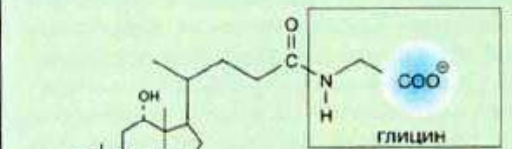
1. Структурна – холестерин є обов'язковим компонентом клітинних мембран

2. Участь у травленні – жовчні кислоти необхідні для емульгування ліпідів і активації ферментів ліпаз



Желчная кислота	Положение OH-групп		
Холевая	C-3	C-7	C-12
Хенодезоксихолевая	C-3	C-7	-
Дезоксихолевая	C-3	-	C-12
Литохолевая	C-3	-	-

Соли желчных кислот = конъюгаты желчных кислот



соли желчных кислот

B. Желчные кислоты и соли желчных кислот

Функції стероїдів



3. Гормональна: стероїдну природу мають гормони статевих залоз та кори наднирників



4. Вітамінна: вітаміни групи D

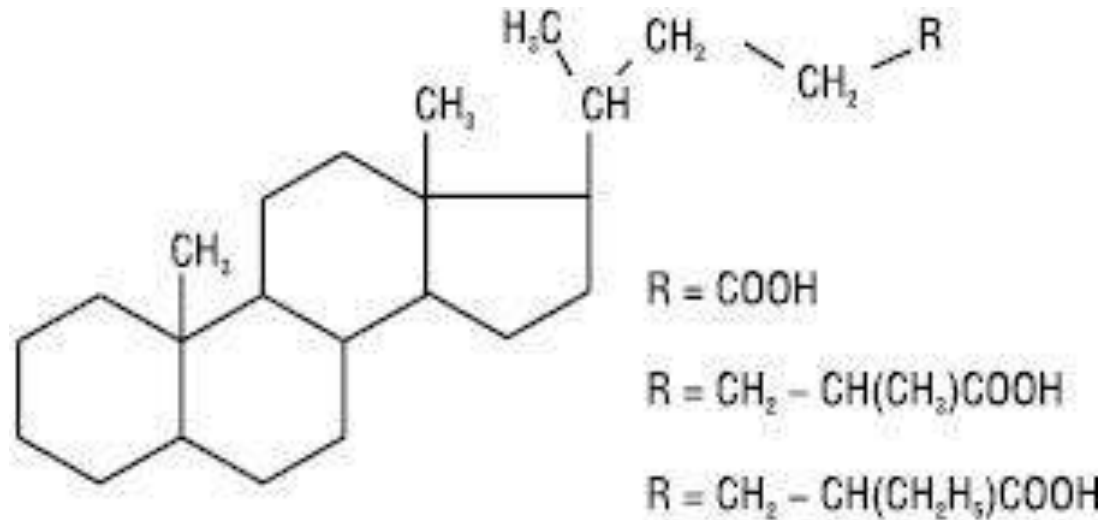
Похідні стерану – гормони кори наднирників (кортикостероїди)



Лікарський препарат - преднізолон



Жовчні кислоти – похідні холану



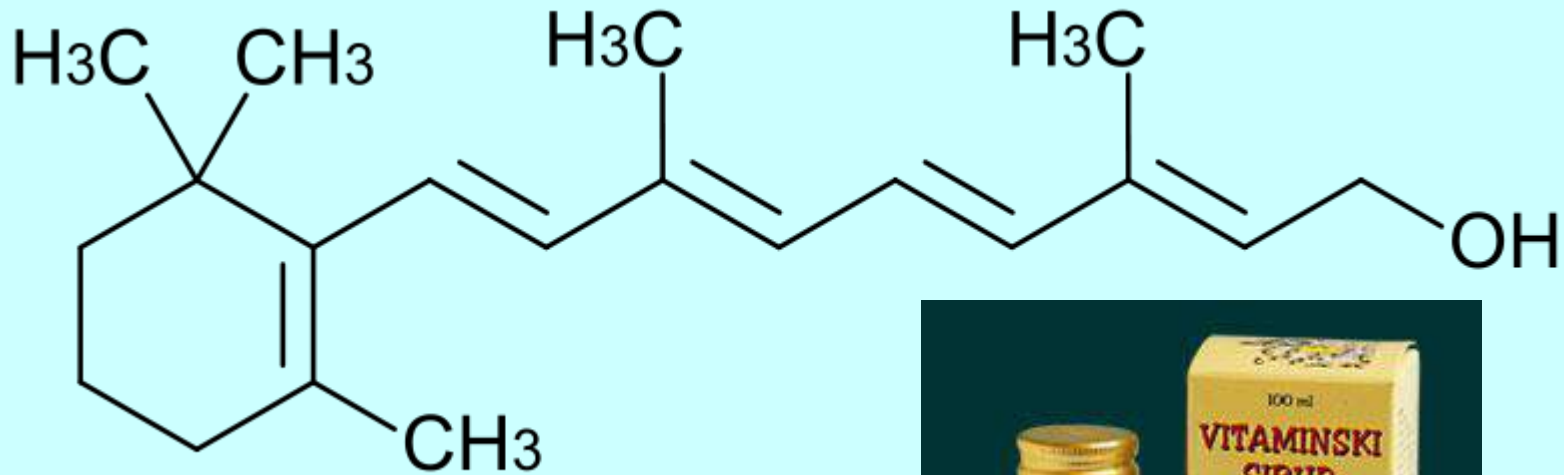
➤ **холева**
дезоксихолева
хенодезоксихолева

Утворюють кон'юговані сполуки

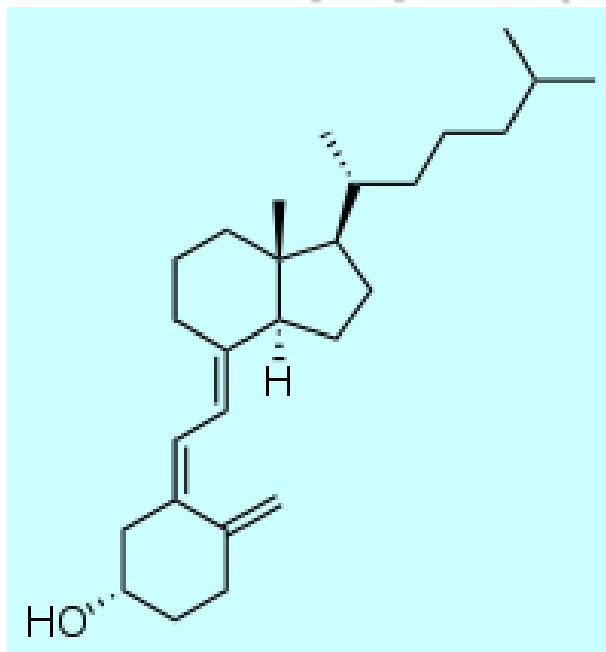
гліцином

таурином

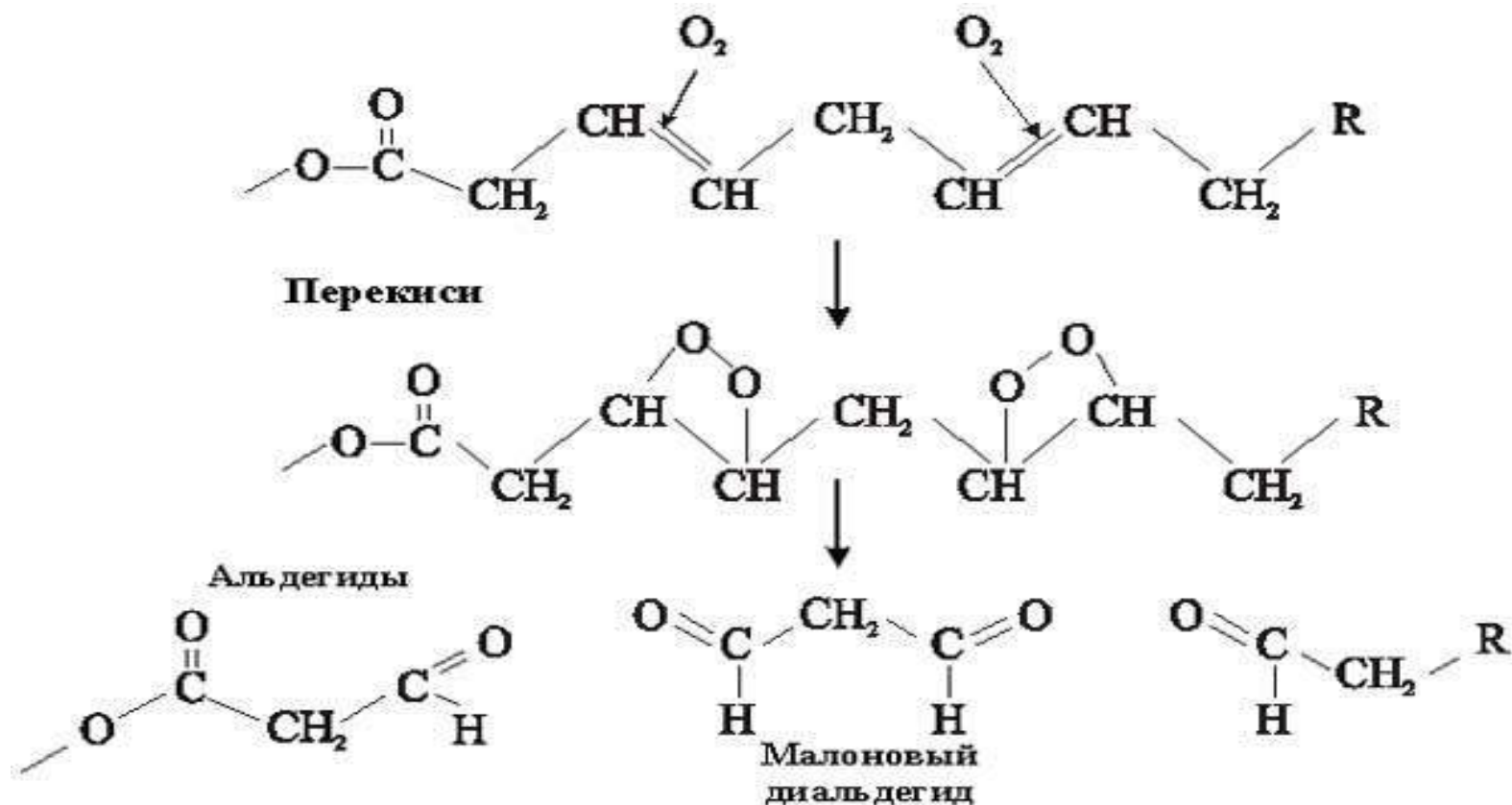
➤ ретинол (вітамін А)



холекальциферол (вітамін D3)



Окиснення жирів

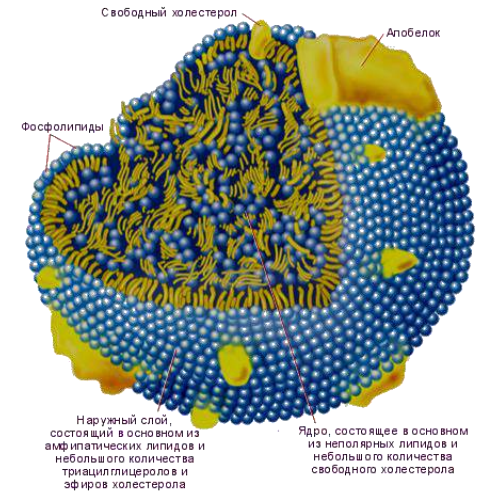
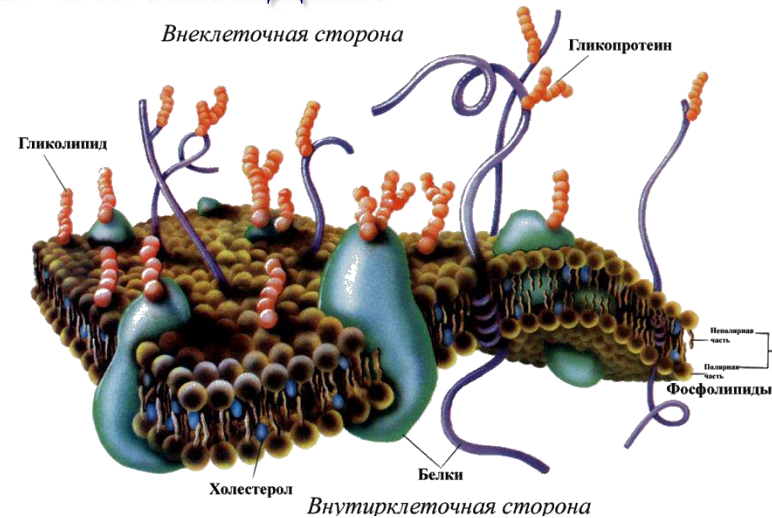


Процес окиснення жирів до альдегідів називають прогірканням

Ліпопротеїни

- нековалентні комплекси білків та ліпідів.

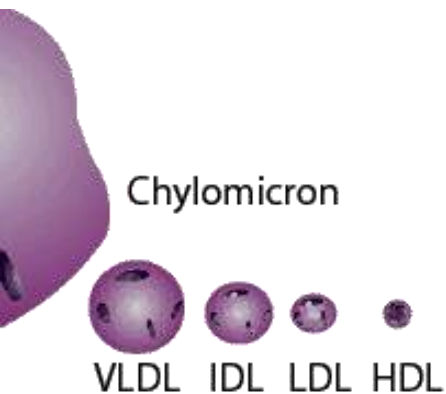
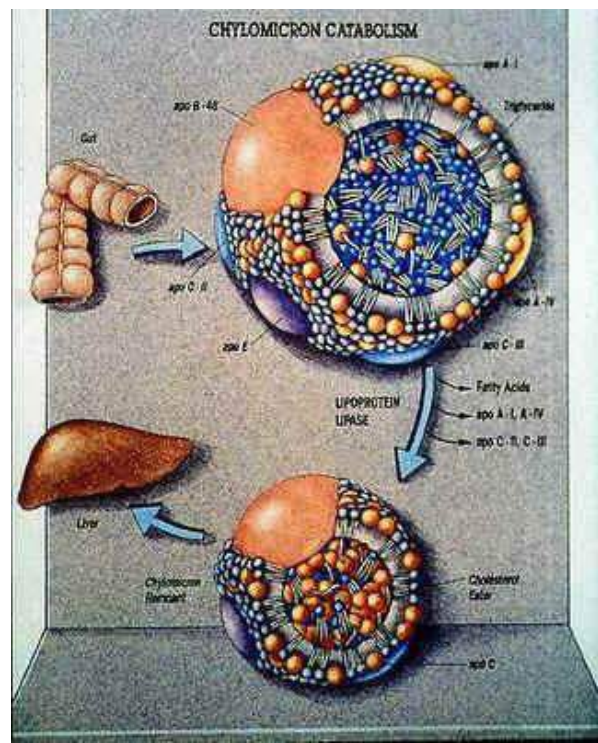
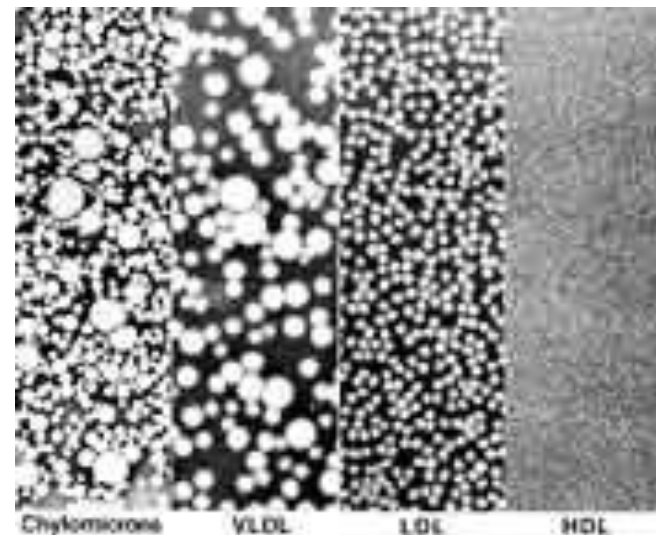
1. Структурні (компоненти біологічних мембран)
2. Транспортні (ліпід-транспортуючий білок цитоплазми, **ліпопротеїни крові**)



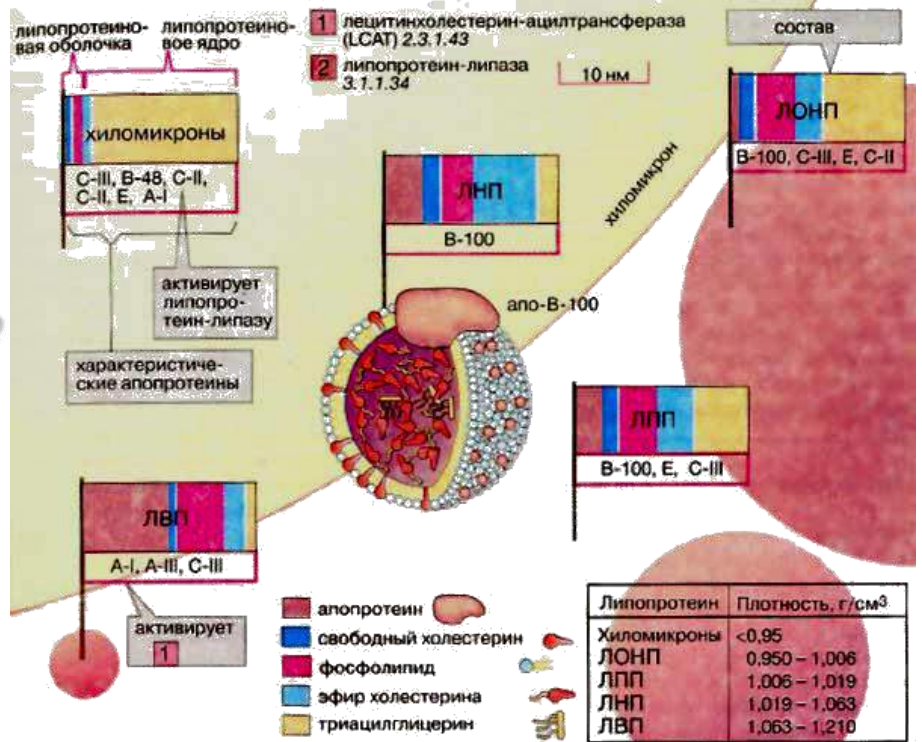
Ліпопротеїни крові

В крові людини присутні 4 класи ліпопротеїнів (ЛП), які транспортують ліпіди та розрізняються співвідношенням білок/ліпід:

1) Хіломікрони – містять 98% ліпідів, синтезуються в стінці кишечника та транспортують харчові ліпіди

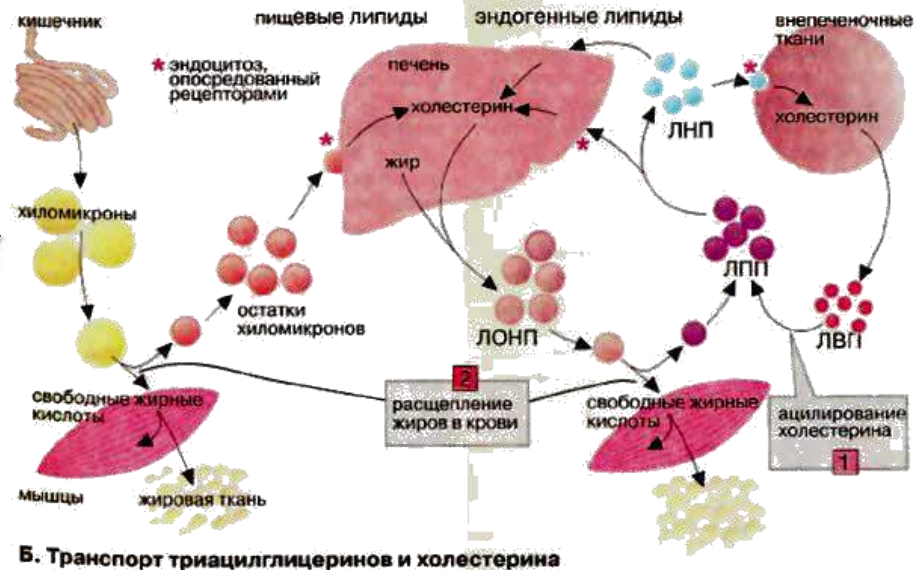


2) Ліпопротеїни дуже низької густини (ЛПДНГ, пре-β-ЛП) – містять 85% ліпідів, синтезуються в печінці та транспортують ендogenousні ліпіди



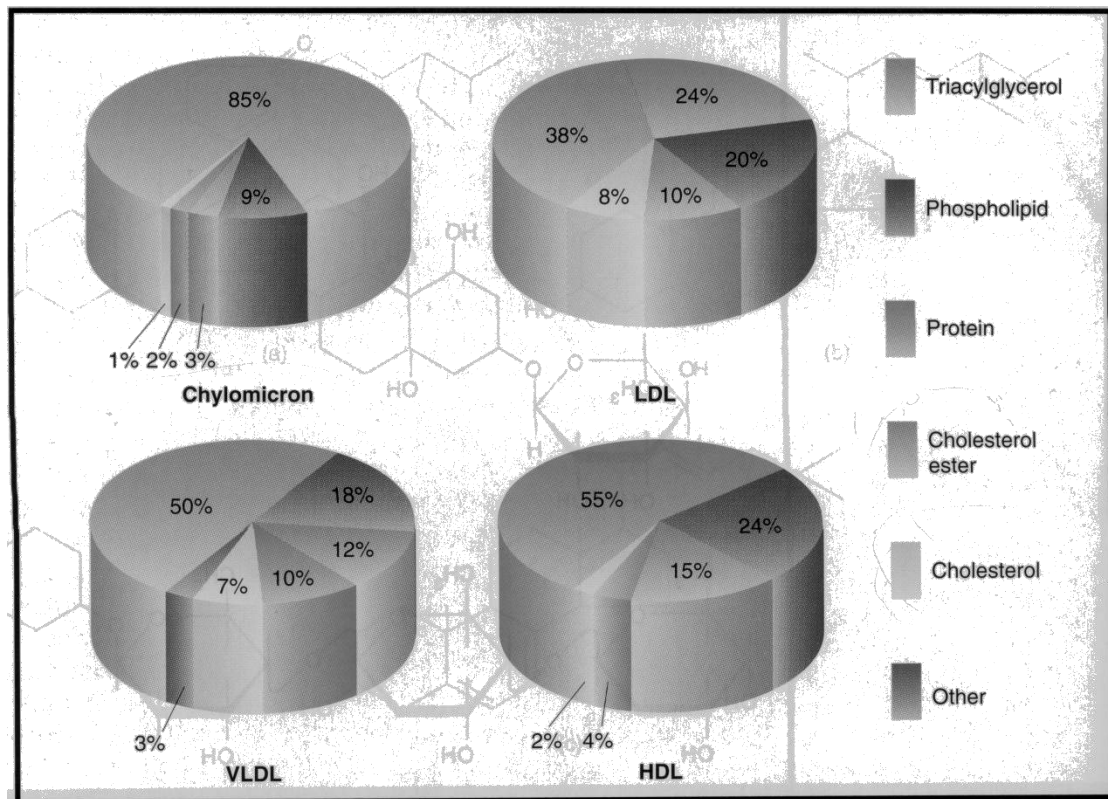
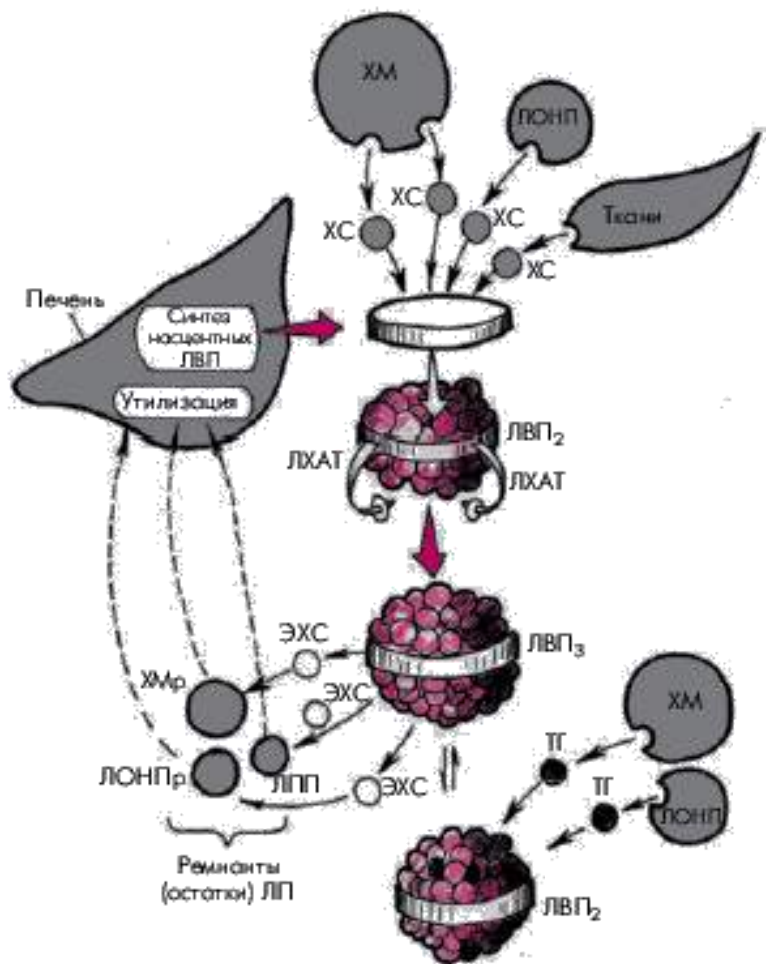
А. Состав липопротеиновых комплексов

3) Ліпопротеїни низької густини (ЛПНГ, β-ЛП) – містять 75% ліпідів, утворюються в кров'яному руслі з ЛПДНГ та є формою, що рецептується клітинами

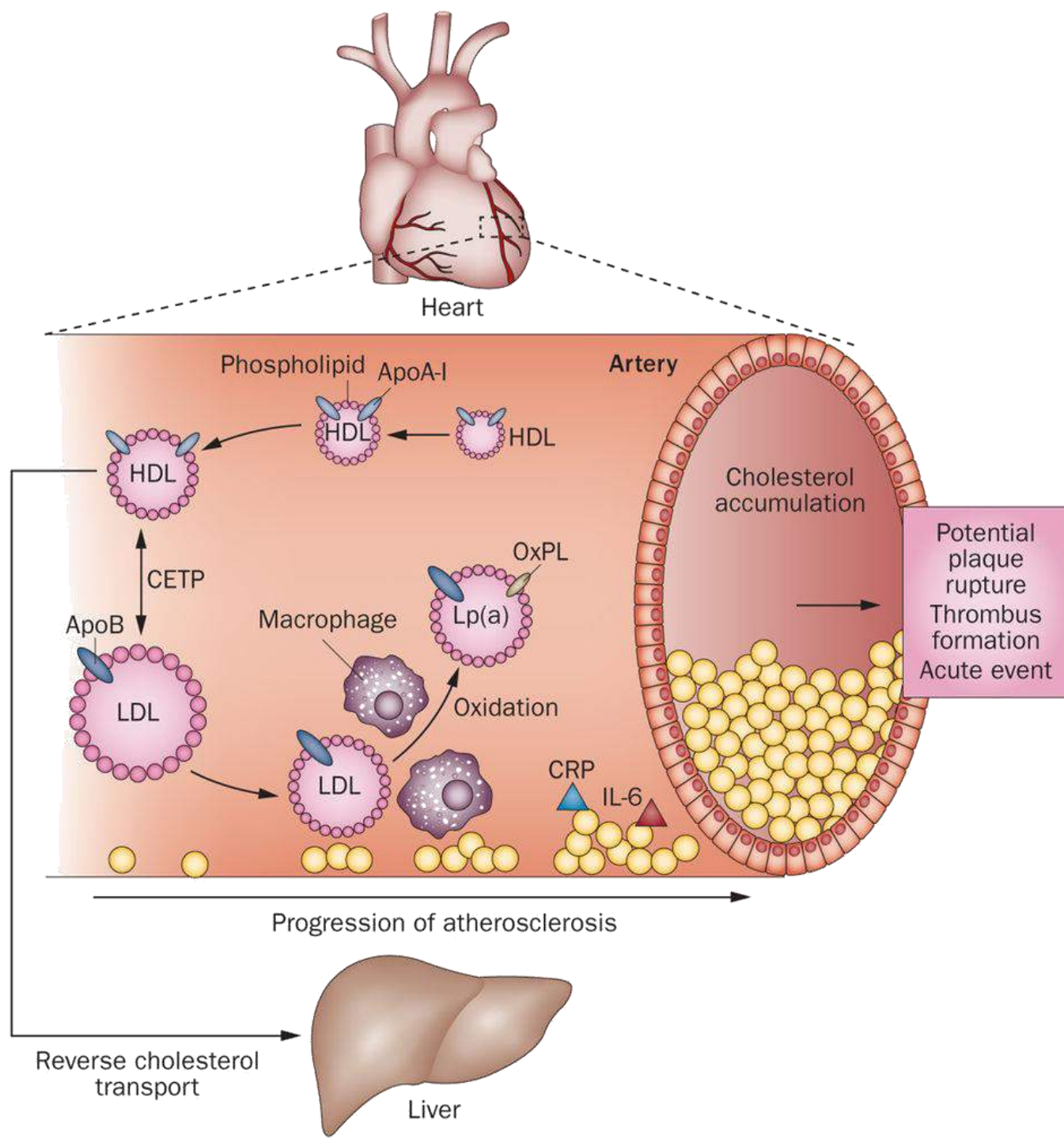


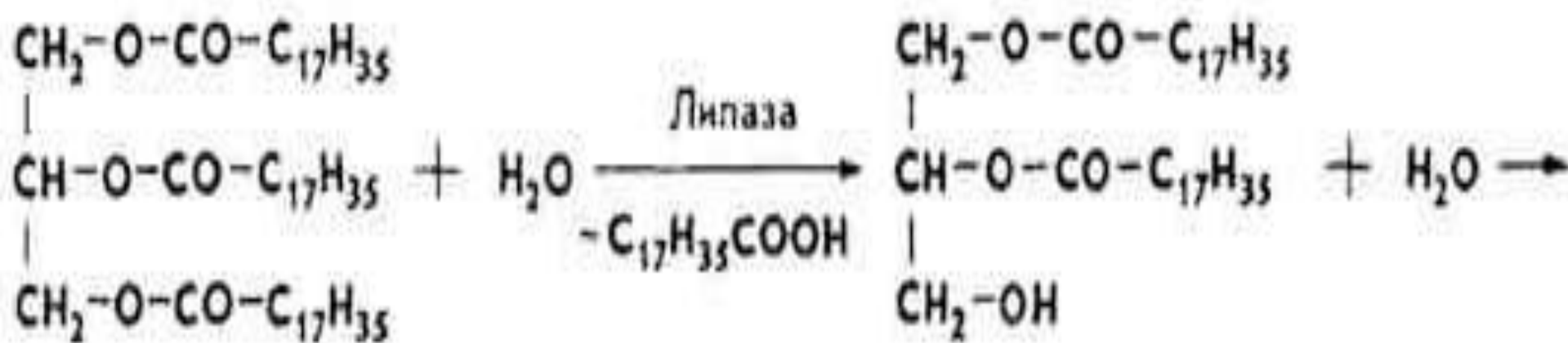
Б. Транспорт триацилглицерин и холестерина

4) Ліпопротеїни високої густини (ЛПВГ, α -ЛП) – містять 50% ліпідів, синтезуються у стінці кишечника та печінки і транспортують фосфоліпіди



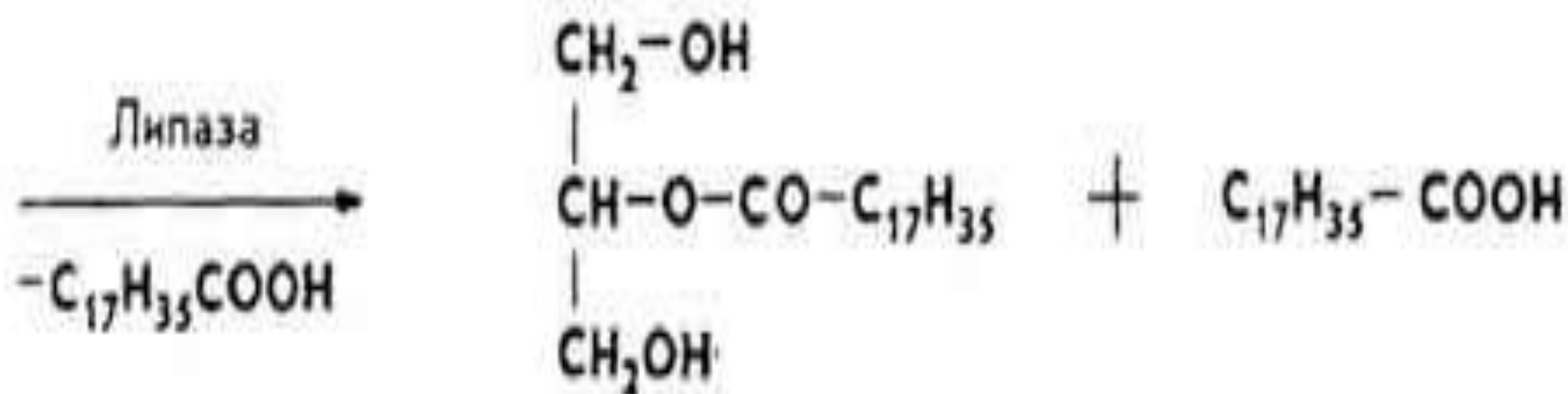
Одна з причин атеросклерозу – модифікації ліпопротеїнів (окиснення, глікозилювання, тощо)





Тристеарин

α, β -Диглицерид



β -Моноглицерид