

Лекція 4 ВИЩІ ЖИРНІ КИСЛОТИ (ВЖК). ЛІПІДИ. ФОСФОЛІПІДИ

План

1. Визначення, біологічна роль, класифікація.
2. Вищі жирні кислоти та інші складові омилюваних ліпідів.
3. Характеристика простих ліпідів.
4. Класифікація і характеристика складних ліпідів.

1. Визначення, біологічна роль, класифікація

- **Ліпіди-(жироподібні речовини) (ліпос – жир)-група природних органічних речовин, які гарно розчиняються у неполярних розчинниках.**

Зауважимо, що представники ліпідів можуть належати до різноманітних класів органічних сполук, а в одну групу їх об'єднали тільки за спільною властивістю гарно розчинятися у неполярних розчинниках, також вони є нерозчинними або малорозчинними у воді (*слабка розчинність у воді зумовлена недостатнім вмістом у молекулах ліпідів атомів з електронною оболонкою, що гарно поляризується, тобто атомів O, N, S*).

- Коротко схарактеризуємо біологічну значущість ліпідів, що полягає у виконанні ними таких функцій як: енергетичної, структурної, ізоляційної та спеціальних.

Енергетична Така група ліпідів як жири — основний енергетичний резерв організму. В основному вони

містяться у клітинах у вигляді жирових крапель, які є метаболічним «паливом». Жири окиснюються у мітохондріях до води та вуглекислого газу з одночасним утворенням значної кількості АТФ.

Структурна Низка ліпідів бере участь в утворенні клітинних мембран. Типовими мембранними ліпідами є фосфоліпіди, гліколіпіди та холестерин. Клітинні мембрани не містять жирів.

Ізоляційна Жирові відкладення у підшкірній жировій тканині та навколо різних органів виявляють високі теплоізоляційні властивості. Як основний компонент клітинних мембран ліпіди певною мірою ізолюють клітину.

Спеціальні Деякі ліпіди виконують в організмі спеціальні функції. Стероїди та деякі метаболіти фосфоліпідів виконують сигнальні функції в якості гормонів, медіаторів та вторинних переносників. Окремі ліпіди виконують роль «якоря», що утримує на мембрані білки та інші сполуки. Деякі ліпіди є кофакторами, що беруть участь у ферментативних реакціях, наприклад, у згортанні крові або трансмембранному переносі електронів. Світлочутливий каротиноїд ретиналь відіграє центральну роль у процесі зорового сприйняття.

Оскільки деякі ліпіди не синтезуються в організмі людини, вони повинні потрапляти з їжею у вигляді незамінних жирних кислот та жиророзчинних вітамінів.

Розглянемо **класифікацію ліпідів** (див схему 1). З'ясуємо сутність понять омилювані та неомилювані ліпіди. Терміном омилення позначається лужний гідроліз ліпідів. Причиною участі певних ліпідів у такій реакції є наявність у їхньому складі естерного зв'язку, який утворюється при взаємодії спиртів та карбонових кислот (див схему 2)

Схема 1 Загальна класифікація ліпідів

Класифікація ліпідів

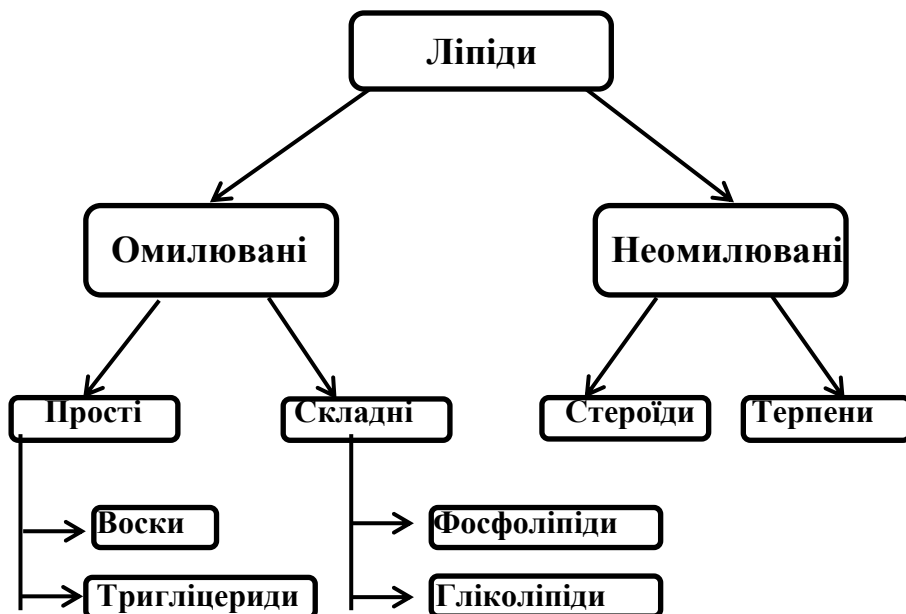
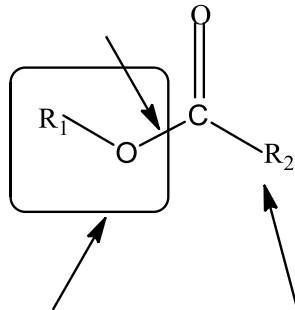


Схема 2 Порівняння омилюваних та неомилюваних ліпідів

Омилювані ліпіди	Неомилювані ліпіди
Містять естерний зв'язок	Не містять естерний зв'язок
↓	↓
підлягають гідролізу	не підлягають гідролізу



Естерний зв'язок



залишок спирту
 $R_1 - O | H$

залишок карбонової
 кислоти $R - CO | OH$

2 Вищі жирні кислоти та інші складові омилюваних ліпідів

Розглянемо формули основних складових ліпідів (речовин, які беруть участь в утворенні ліпідів, їх формули необхідно вивчити) (див. табл. 1)

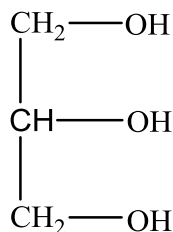
Табл. 1 Формули основних компонентів омилюваних ліпідів

Основні компоненти омилюваних ліпідів

<u>Спирти</u>	
Цетиловий $C_{16}H_{33}OH$	Мірициловий $C_{30}H_{61}OH$
<p><i>Цетиловий та мірициловий спирти містять насичені вуглеводневі замісники і мають загальну формулу $C_nH_{2n+1}OH$, отже для запам'ятовування їх формул необхідно тільки вивчити кількість атомів Карбону в</i></p>	

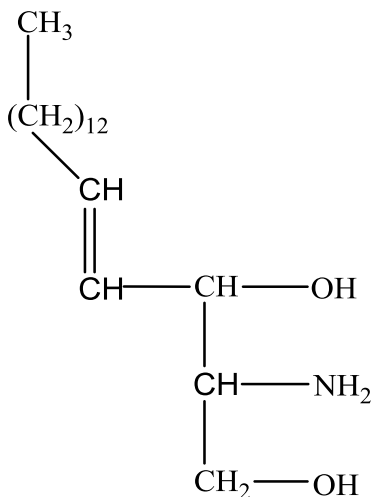
вуглеводневому заміснику та скористатися загальною формулою насичених одноатомних спиртів.

Гліцерол(гліцерин)



Гліцерин — насичений трьох атомний спирт. При вивченні формули гліцерину доцільно запам'ятати, що його молекула містить ланцюг з трьох атомів Карбону, кожний з яких сполучений з OH-групою.

Сфінгозин



Сфінгозин — ненасичений двохатомний аміноспирт. При вивченні формули сфінгозину доцільно побачити в його складі структурний фрагмент, схожий на гліцерин, і запам'ятати, що біля 2 атому Карбону розміщена аміногрупа, а третій атом Карбону сполучений з довгим ненасиченим вуглеводневим замісником.

Аміносполуки

Коламін (етаноламін) $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ Коламін – аміноспирт, який містить 2 атоми Карбону, один з яких сполучений з аміногрупою, інший - з гідроксильною групою.	Холін $(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ Холін – аміноспирт, який можна розглядати як похідне кола міну, в якому атом Нітрогену сполучений з трьома метальними групами.
Серин $\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Серин- α-амінокислота, яка також містить гідроксильну групу біля третього атому Карбону.

Вищі жирні кислоти

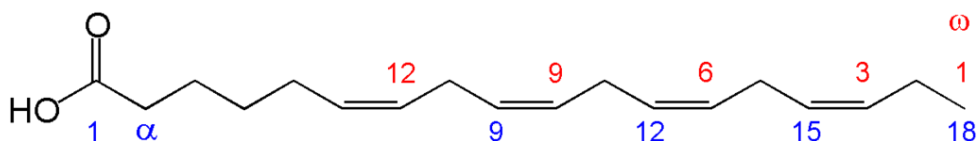
Насичені	Ненасичені
Пальмітинова $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (16:0) Пальмітинова кислота містить насичений вуглеводневий замісник з 15 атомами Карбону, з урахуванням Карбону	Пальмітоолеїнова $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (16:1) Пальмітолеїнова кислота містить, на відміну від пальмітинової, один подвійний зв'язок у вуглеводневому заміснику.

<p>карбоксильної групи загальна кількість атомів Карбону 16.</p>	
<p>Стеаринова $C_{17}H_{35}COOH$ (18:0)</p> <p><i>Стеаринова кислота містить насичений вуглеводневий замісник з 17 атомами Карбону, з урахуванням Карбону карбоксильної групи загальна кількість атомів Карбону 18.</i></p>	<p>Олеїнова (=) $C_{17}H_{33}COOH$ $CH_3 - (CH_2)_7 - \overset{10}{C}H = \overset{9}{C}H - (CH_2)_7 - COOH$ (18:1;9) <i>Олеїнова кислота містить, на відміну від стеаринової, один подвійний зв'язок у вуглеводневому заміснику</i></p>
	<p>Лінолева (=,=) $C_{17}H_{31}COOH$ $CH_3(CH_2)_4 \overset{13}{C}H = \overset{12}{C}HCH_2 \overset{10}{C}H = \overset{9}{C}H(CH_2)_7COOH$ (18:2;9,12) <i>Лінолева кислота містить, на відміну від стеаринової, два подвійних зв'язки у вуглеводневому заміснику</i></p>
	<p>Ліноленова (=,=,=) $C_{17}H_{29}COOH$ (18:3;9,12,15) <i>Ліноленова кислота містить, на відміну від стеаринової, три подвійних зв'язки у вуглеводневому заміснику</i></p>

Арахінова $C_{19}H_{39}COOH$ (20:0)	Арахідонова (=,=,=,=) $C_{19}H_{31}COOH$ (20:4;5, 8, 11, 14)	
кількість атомів Карбону	кількість подвійних зв'язків	номери атомів Карбону, біля яких є подвійний зв'язок

Також відзначимо, що терміном жирні кислоти позначають карбонові кислоти, які входять до складу жирів. Природні жири завжди містять карбонові кислоти з парною кількістю атомів Карбону в цілому і, відповідно, непарною – у вуглеводневому заміснику. У складі жирів можуть зустрічатися карбонові кислоти з кількістю атомів Карбону починаючи з 4 (масляна). Крім того, виділяють незамінні жирні кислоти, які не утворюються в організмі людини, зокрема олеїнова, лінолева, ліноленова, арахідонова. Ліноленова кислота є прикладом ω -3 жирних кислот, в яких подвійний зв'язок розміщений біля третього атома Карбону, починаючи з кінця карбонового ланцюгу (див. рис. 1).

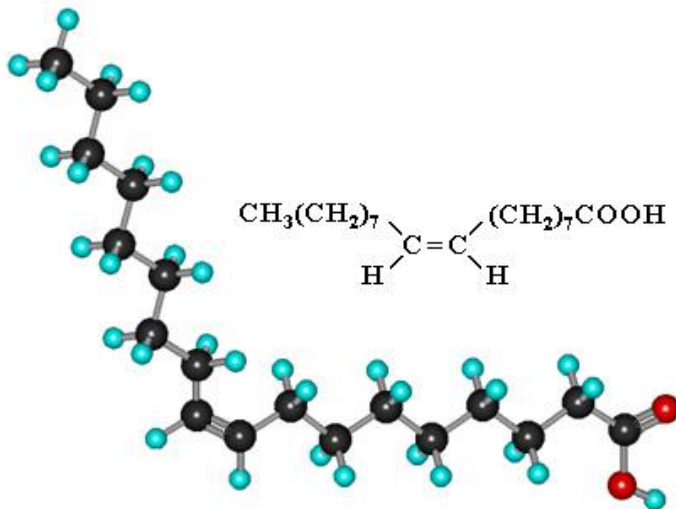
Рис.1 Розміщення кратних зв'язків в молекулах жирних карбонових кислот по відношенню до останнього атому Карбону в Карбоновому ланцюгу



Лінолева та арахідонова кислоти є прикладом ω -6 жирних кислот, в яких подвійний зв'язок розміщений біля шостого атома Карбону, починаючи з кінця карбонового ланцюгу.

Також звернемо увагу на те, що ненасичені карбонові кислоти входять до складу природних ліпідів тільки у цис-формі (див. рис.2). Транс-форма може з'явитися тільки внаслідок промислової переробки жирів і не є природною для організму людини. Жири, у складі яких є залишки ненасичених жирних кислот у транс-формі, називаються транс-жирами.

Рис. 2 Цис-олеїнова кислота



3 Характеристика простих ліпідів

Прості ліпіди – ліпіди, які при гідролізі утворюють спирт та жирні кислоти.

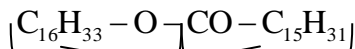
Приклади формул простих ліпідів розглянуто в табл.2.

Табл. 2 Приклади формул і назв простих ліпідів

Воски

Спермацет

(98 % **цетилпальмітат**)



залишок

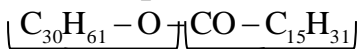
цетилового спирту

залишок

пальмітинової кислоти

Бджолиний віск

(72 % естерів вищих жирних кислот та вищих спиртів,
з яких 33% **мірицилпальмітату**)



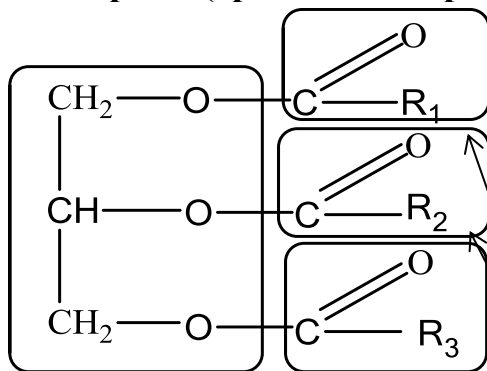
залишок

мірицилового спирту

залишок

пальмітинової кислоти

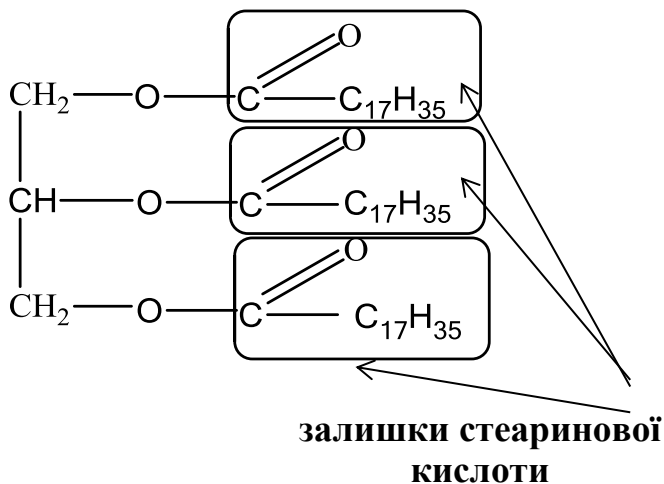
Тригліцериди (триацилгліцерини)



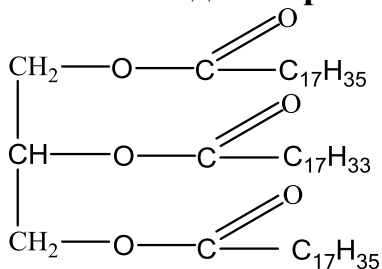
залишок гліцерину

залишки жирних
карбонових кислот

Тристеароїл, тристеарин



**2-олеоїл-1,3-дистеароїлгліцерин
або 2-олеодистеарин**

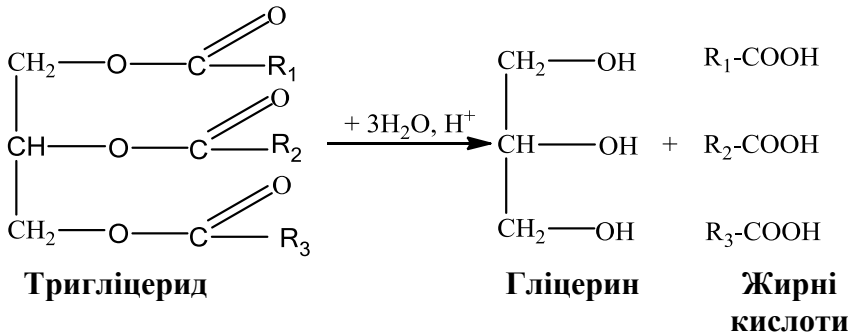


Жири – це естери гліцерину та жирних карбонових кислот. За походженням їх поділяють на тваринні (свинячий жир, яловичий жир) та рослинні (соняшкова олія, хлопкова олія). Як правило, тваринні жири є твердими, оскільки переважно містять залишки **насичених** жирних кислот, а рослинні – рідкими, оскільки переважно містять залишки **ненасичених** жирних кислот

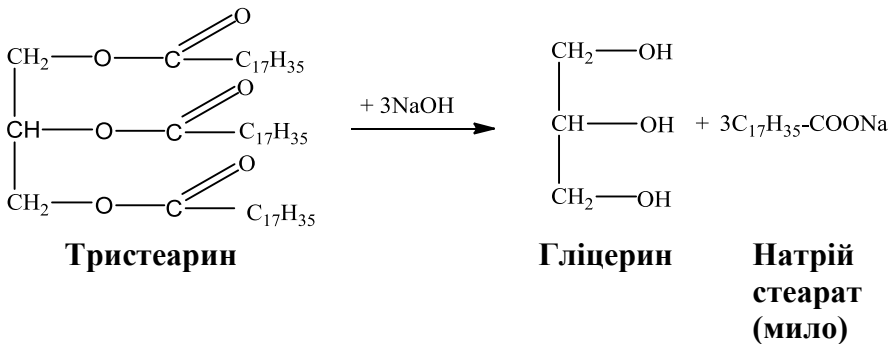
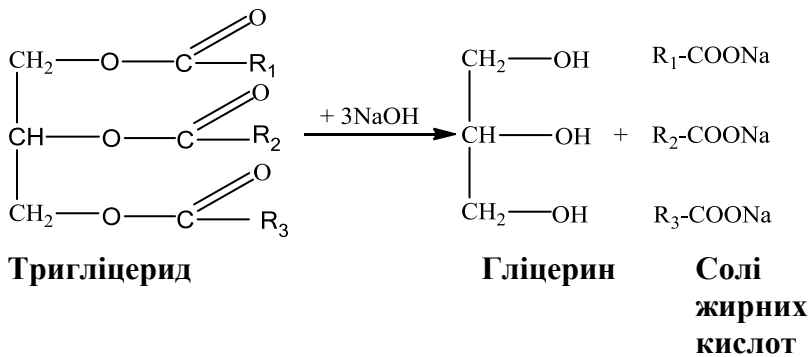
Розглянемо хімічні властивості тригліцеридів (жирів)

Гідроліз (*in vitro*):

а) кислотний

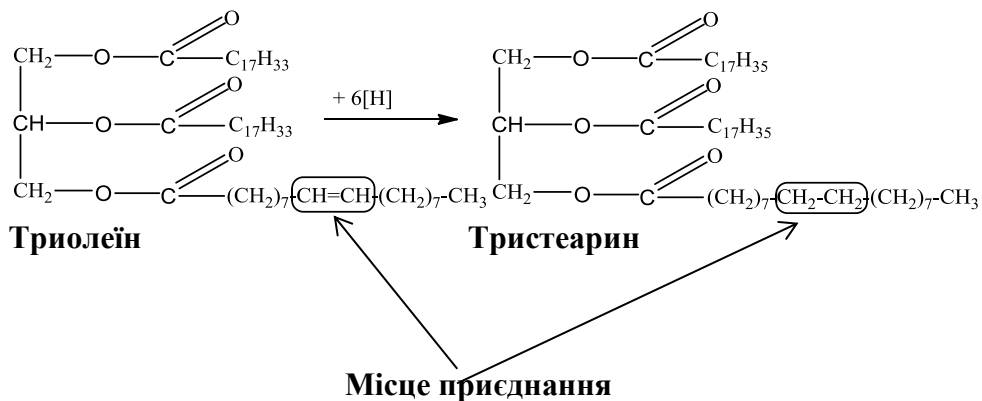


б) лужний (омилення)

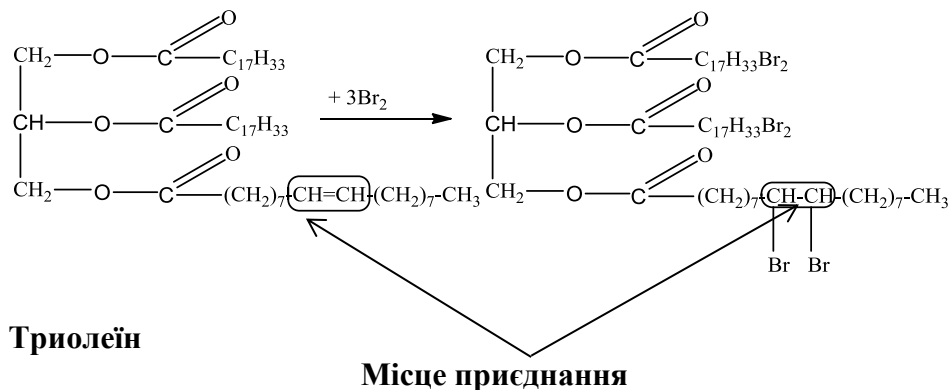


Реакції приєднання (характерні для жирів у складі яких є залишки ненасичених карбонових кислот):

а) гідрування (гідрогенізація-промисловий спосіб переробки жирів, в результаті якого отримують маргарин, який містить залишки транс-ненасичених жирних кислот)



б) галогенування



Також розглянемо певні терміни, які характеризують властивості жирів і використовуються для встановлення їхньої якості (див. табл.3).

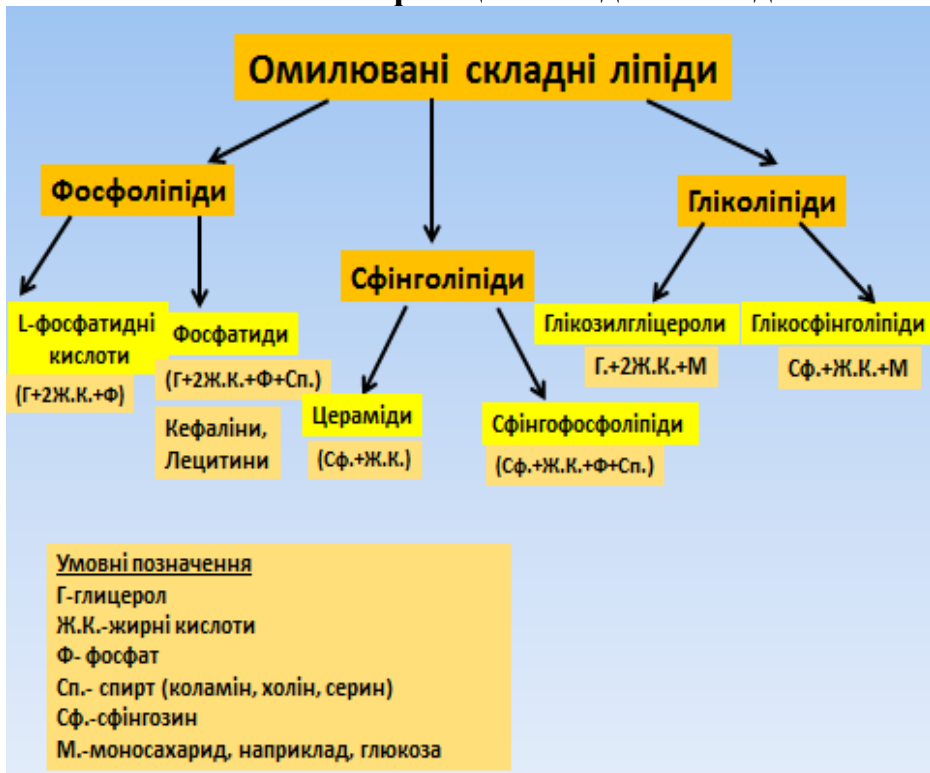
Табл. 3 - Кількісні характеристики тригліцеридів

Назва характеристики	Визначення
Кислотне число	Кількість міліграмів КОН, яка витрачається на нейтралізацію 1 г негідролізованого жиру. Характеризує свіжість жиру, теоретично кислотне число свіжого жиру дорівнює нулю
Число омилення	Кількість міліграмів КОН, яка витрачається на взаємодію з 1 г гідролізованого жиру. Чим більше значення числа омилення, тим більше вміст кислот з невисокою молекулярною масою (масляної, капронової тощо)
Йодне число	Кількість грамів I_2 , яке може приєднатися до 100 г жиру. Характеризує вміст ненасичених жирних кислот у складі жиру: чим більше значення йодного числа, тим більший вміст ненасичених жирних кислот

4 Класифікація і характеристика складних ліпідів

Наведемо класифікацію складних ліпідів у вигляді схеми

Схема 3 Класифікація складних ліпідів



Розглянемо низку важливих термінів стосовно складних ліпідів та загальні формули представників складних ліпідів.

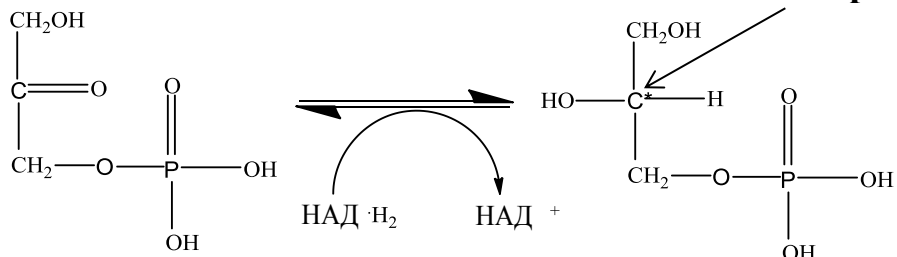
Складні ліпіди – ліпіди, при гідролізі яких утворюється (глицерин або сфінгозин), фосфат, аміносполуки, вуглеводи.

Фосфоліпіди – ліпіди, які внаслідок гідролізу відщеплюють ортофосфатну кислоту.

Гліцерофосфоліпіди – похідні L-гліцери-3-фосфату.

Нагадаємо, що асиметричний атом Карбону утворює 4 зв'язки з різними замісниками, такий атом Карбону є у гліцерофосфаті, який в організмі людини міститься в L-формі, подібно оптично активним гідроксикислотам.

Асиметричний атом Карбону

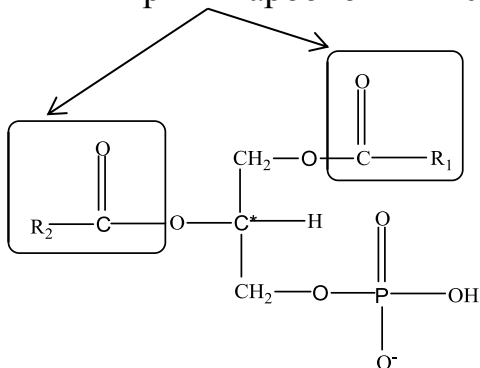


Фосфат дигідроксиацетону

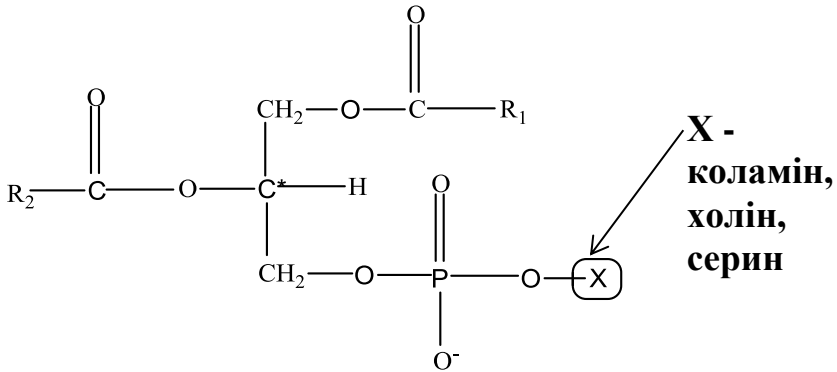
L-гліцери-3-фосфат

L-фосфатидові кислоти – L-гліцери-3-фосфат, естерифікований жирними кислотами по спиртовим групам.

Залишки жирних карбонових кислот

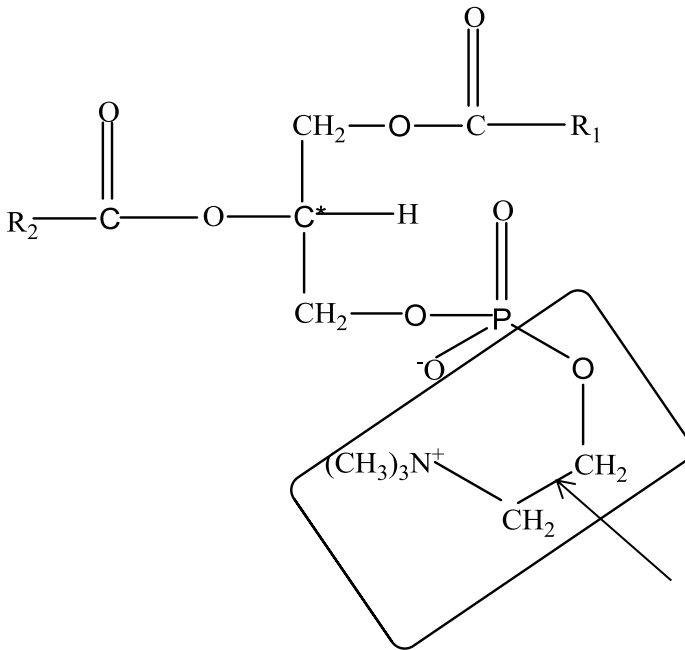


Фосфатиди – естерні похідні L-фосфатидових кислот.



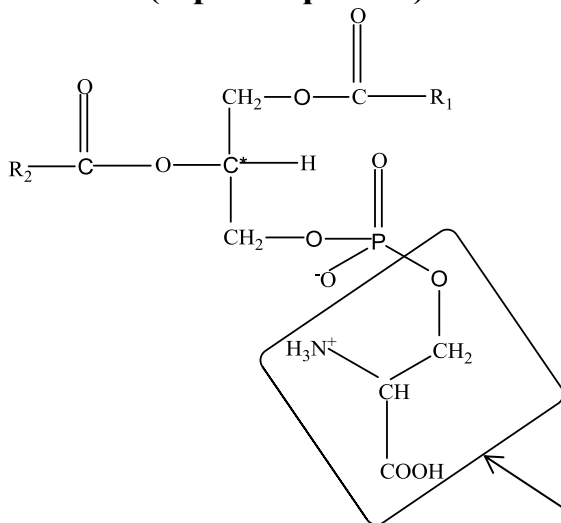
Як правило, **R₁** – залишок насиченої жирної кислоти,
R₂ – залишок ненасиченої жирної кислоти.

X - холін ⇒ фосфатидилхоліни
(лецитини)



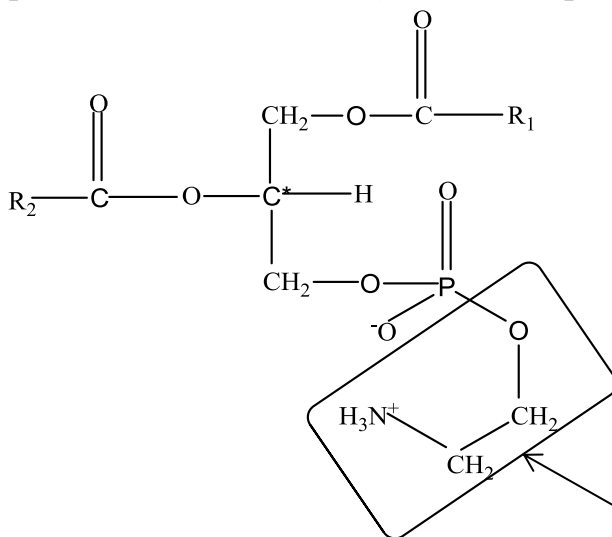
Залишок холіну

X - серин \Rightarrow **фосфатидилсерини**
(серинкефаліни)



Залишок серину

X – коламін (етаноламін) \Rightarrow
фосфатидилетаноламіни (коламінкефаліни)

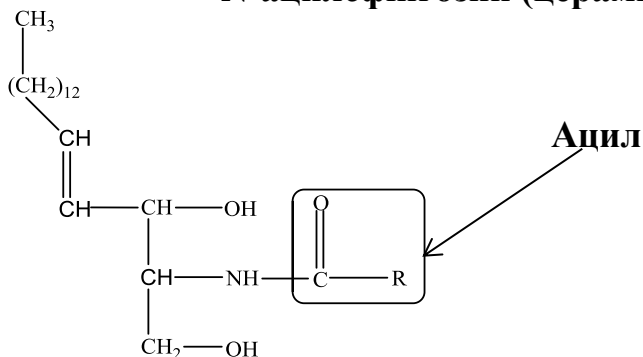


Залишок коламіну

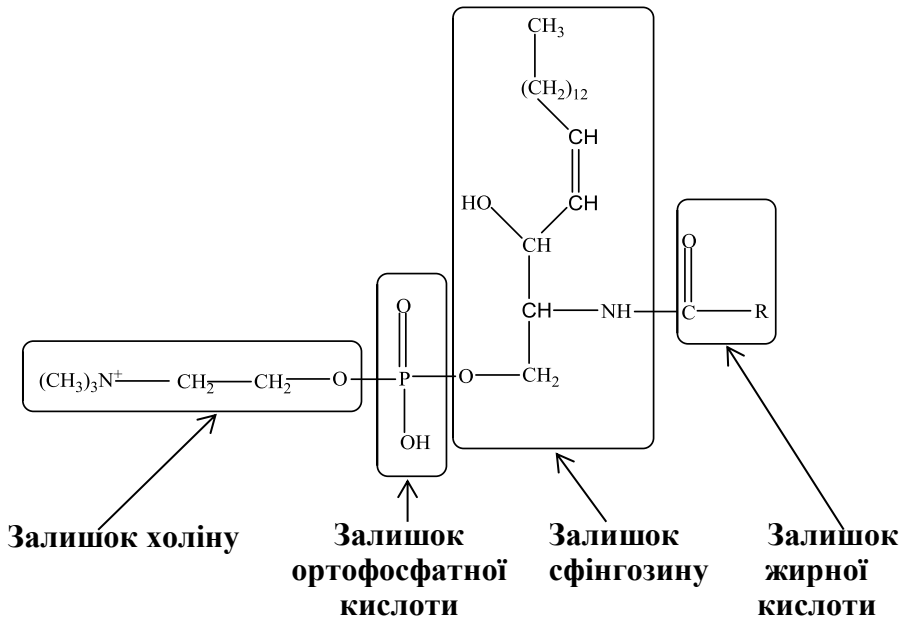
Сфінгофосфоліпіди – естери сфінгозину та вищих жирних кислот, що також можуть містити залишки холіну, ортофосфатної кислоти.

Цераміди – N-ацильні похідні сфінгозину та жирних кислот.

N-ацилсфінгозин (церамід)

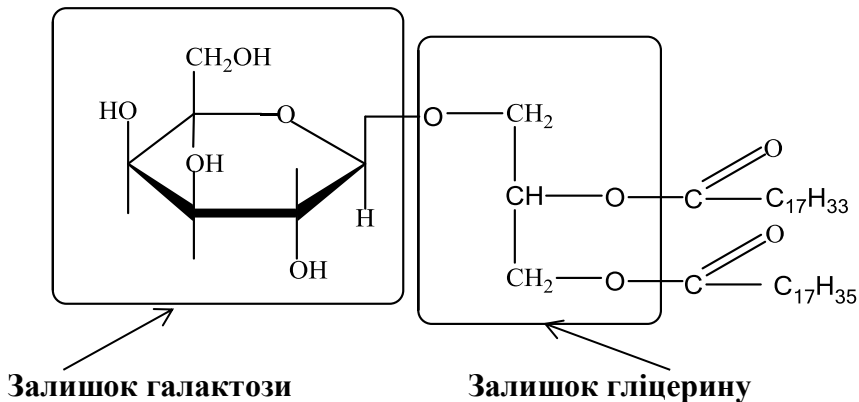


N-ацил-сфінгеніл-фосфохолін – сфінгомієлін (сфінгофосфоліпід)

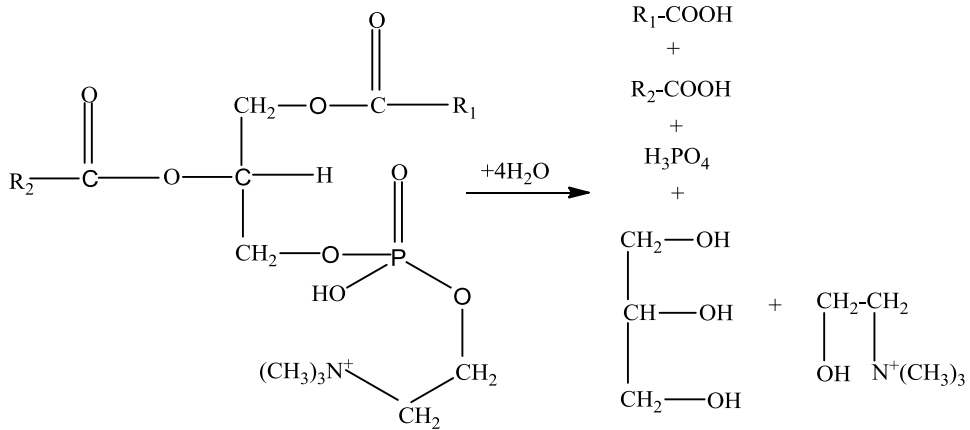


Гліколіпіди – естери вищих жирних кислот, гліцерину (глікозилгліцериди) або сфінгозину (глікосфінголіпіди), що також містять у своєму складі вуглеводний компонент (глюкозу, галактозу тощо).

Моногалактозилдіацилгліцерин (глікозилгліцерид)



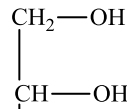
**Приклад гідролізу складних ліпідів
а) кислотного**



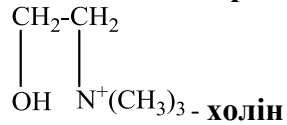
Фосфатидилхолін

**R₁ – COOH та R₁ – COOH-
жирні кислоти;**

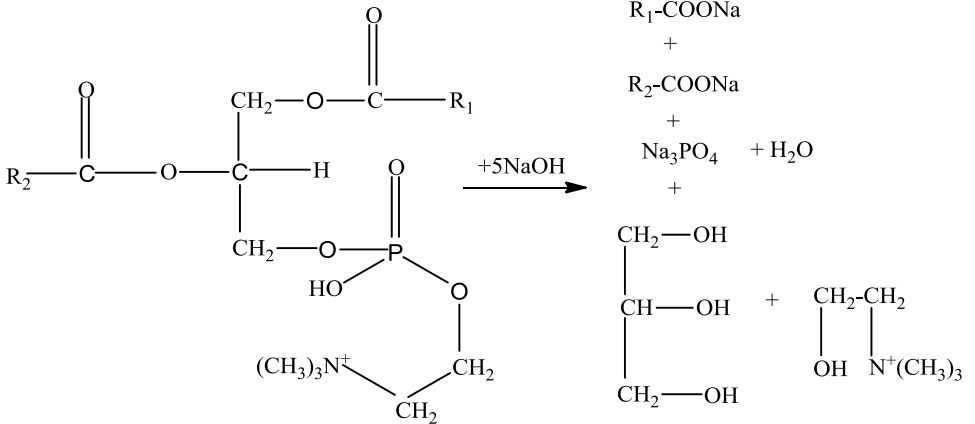
H_3PO_4 - ортофосфатна кислота;



$\text{CH}_2\text{—OH}$ - гліцерин;



б) лужного

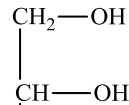


Фосфатидилхолін

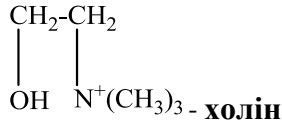
$\text{R}_1\text{—COONa}$ та $\text{R}_2\text{—COONa}$ - солі жирних кислот;

Na_3PO_4 - натрій ортофосфат;

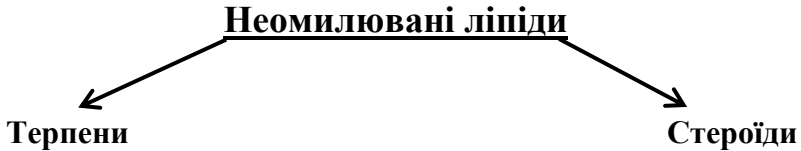
H_2O - вода;



$\text{CH}_2\text{—OH}$ - гліцерин;

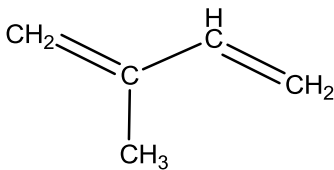


Інформація про неомилювані ліпіди є додатковою



Терпени

До терпенів відносять терпенові вуглеводні та терпеноїди – (оксигеновмісні похідні терпенових вуглеводнів: спирти, альдегіди, кетони). Терпенові вуглеводні побудовані за так званим «ізопреновим правилом», тобто кожену їх молекулу можна уявно розділити на n фрагментів ізопрену (2-метилбута-1,3-дієну) (C_5H_8) n , де n показує кількість ізопренових фрагментів.



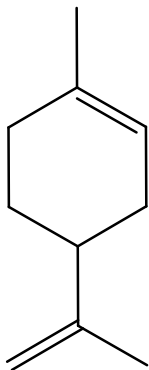
ізопрен (2-метилбута-1,3-дієн)

Терпени класифікують за різними ознаками, а саме: за кількістю ізопренових фрагментів, за наявністю або відсутністю циклу, за кількістю циклів у молекулі.

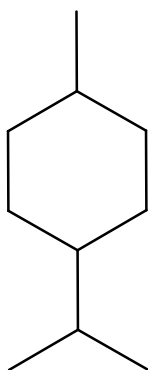
*У природі терпени зустрічаються у складі **ефірних олій**, які є леткими та повністю випаровуються, не залишаючи жирних плям. Ефірні олії є джерелами запахів різноманітних рослин, наприклад, аромат суниць зумовлений вмістом в ефірній олії близько 50 терпенів.*

***Лимонен і ментан** є найважливішими представниками моноциклічних терпенів. **Лимонен** є компонентом апельсинової, бергамотної, кминної та селерової олій, зумовлює запах лимонної олії.*

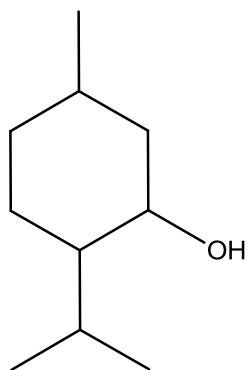
Ментан – рідина, розчинна у олії, нерозчинна у воді, його похідним є **ментол**, що міститься у м'ятній олії, є легкою кристалічною речовиною з сильним м'ятним запахом, холодить ротову порожнину, викликає характерне почуття холоду та поколювання при втиранні у шкіру, розчинний у етанолі, обмежено розчинний у воді. Застосовується як слабкий антисептичний, заспокійливий та знеболюючий засіб у складі цілого ряду лікарських препаратів (бороментол, пектусин тощо), 30% розчин ментолу у його естері з ізовалеріановою кислотою – ментилізовалерінат – використовують під час стенокардії як судино звужуючий препарат під назвою **валідол**.



Лімонен

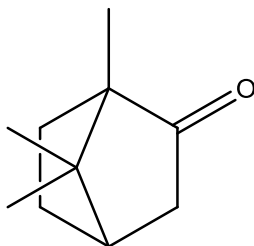


Ментан



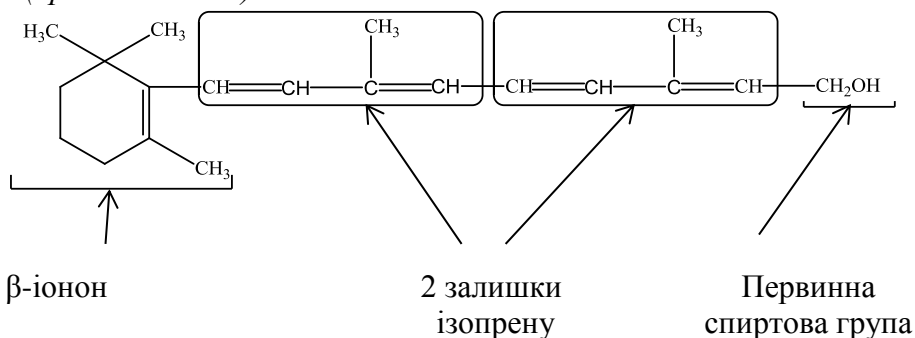
Ментол

Камфора - біциклічний кетон, безбарвна кристалічна речовина з різким характерним запахом, легка, розчинна у етанолі, малорозчинна у воді. Розчини камфори вживають зовнішньо як антисептичний та місцево подразнюючий засіб, підшкірно – стимулюють дихальний та судиноруховий центри, обмінні процеси в серцевому м'язі, перешкоджають утворенню тромбів тощо. Бром камфору вживають як заспокійливий засіб при захворюваннях центральної нервової системи.



Камфора

Каротини – природні пігменти з формулою $C_{40}H_{56}$ (каротин, лікопін). Всі ізомери каротину є попередниками вітамінів групи А (провітамінами).

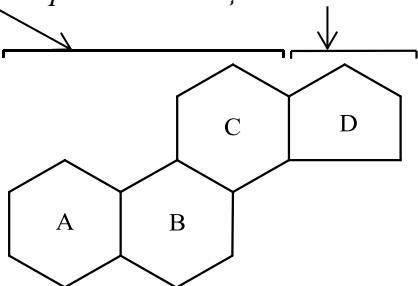


Вітамін А₁ (ретинол)

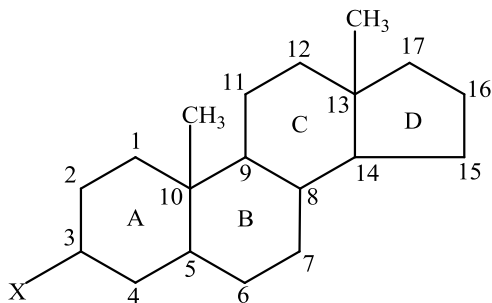
Вітамін А₁ міститься тільки в продуктах тваринного походження. Багатими його джерелами є вершкове масло, яєчний жовток, печінка тварин і морських риб, риб'ячий жир; в рослинах міститься лише його попередник (провітамін)- каротин, з якого в організмі людини утворюється вітамін А₁. Вітамін А₁ є фактором росту, при його нестачі спостерігається затримка росту, схуднення, висихання рогівки ока (ксерофтальмія). знижується опірність організму до інфекційних захворювань. Ранньою ознакою А – вітамінної недостатності є послаблення сутінкового зору (куряча сліпота).

Стероїди

Стероїдами називають похідні такої системи, як стеран:
пергідрофенантрен циклопентан

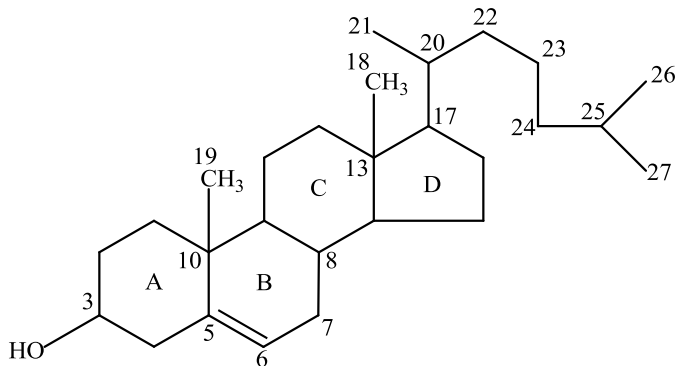


Стеран (циклопентанпергідрофенантрен)



Загальний скелет стероїдів (X-OH, -OR, -O=)

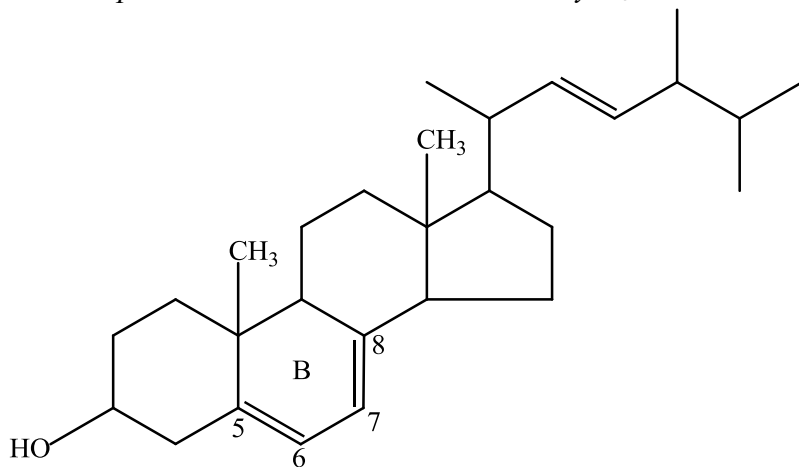
Стерини – похідні стероїдів, у яких у положенні С-3–ОН, а в положенні С-17-аліфатичний замісник, що містить 8 атомів Карбону



Холестерин

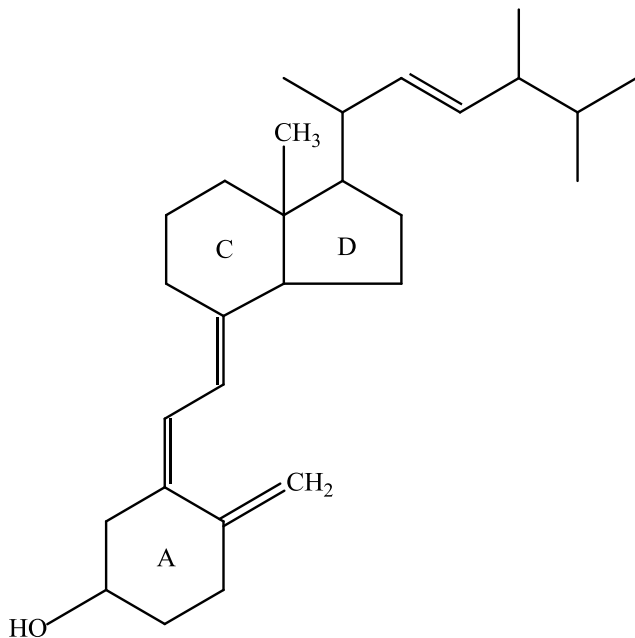
Холестерин входить до складу клітинних мембран, у великих

кількостях міститься у нервовій тканині(головному та спинному мозку), присутній у крові та жовчі. При порушенні холестеринового обміну він відкладається на стінках кровоносних судин і сприяє розвитку атеросклерозу. Холестерин є біогенетичним попередником стероїдних гормонів, жовчних кислот, вітаміну D₃



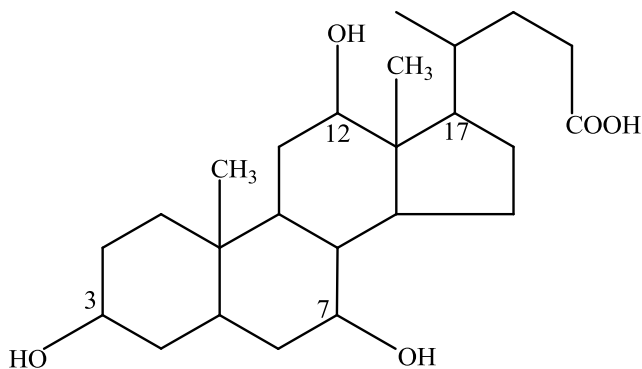
Ергостерин

Ергостерин є провітаміном D₂, перетворюючись на останній під дією УФ – світла. Вітаміни D₂ і D₃ регулюють обмін Кальцію і Фосфору в організмі, отже виявляють анти рахітичну дію.



Кальциферол (вітамін D₂)

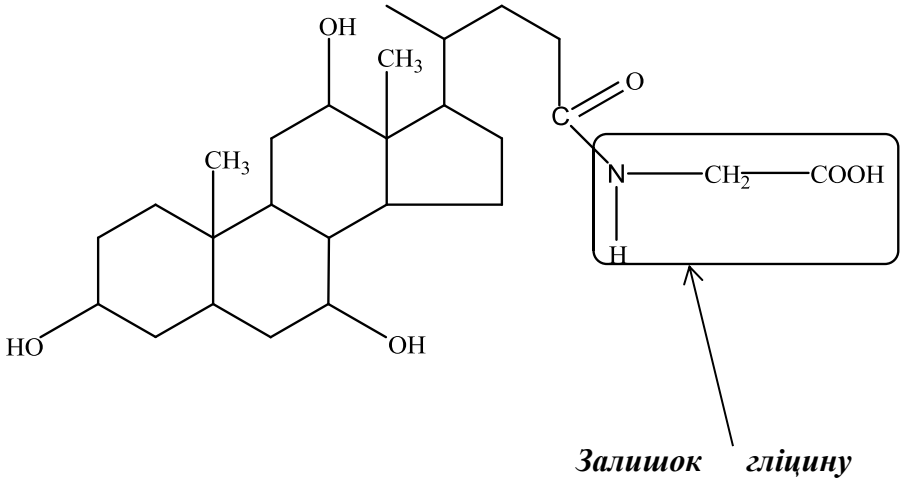
Жовчні кислоти- похідні холестерину, в яких у положенні C-17-аліфатичний замісник містить 5 атомів Карбону та кінцеву –COOH групу. Жовчні кислоти знаходяться в жовчі людини і тварин, виробляються печінкою з холестерину.



Холева кислота

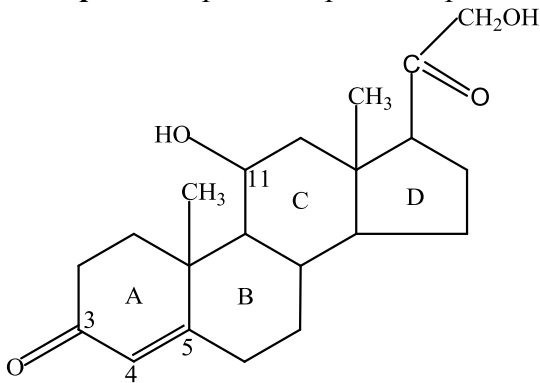
Дезоксихолева (відсутність OH у положенні C_7)

Літохолева (відсутність OH у положеннях $\text{C}-7$ та $\text{C}-12$)

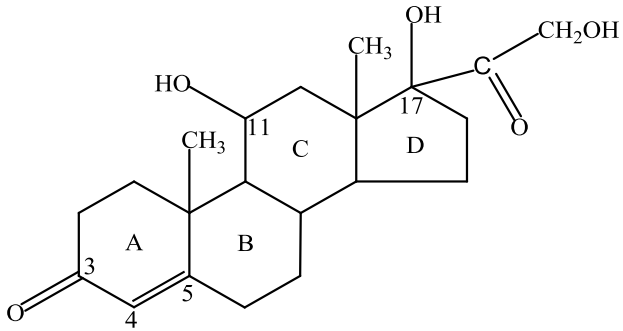


Стероїдні гормони

Кортикостероїди- гормони кори надниркових залоз.

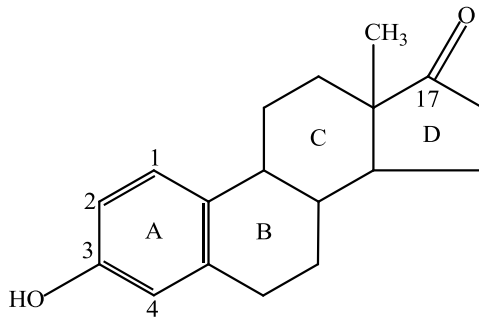


Кортикостерон



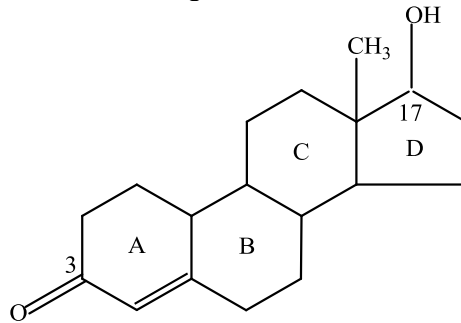
Преднізалон

Статеві гормони



Естрогени:

Естрон



Андрогени:

Тестостерон