

Біоорганічна хімія

Практичне заняття №5,6.

Ліпіди – це велика, неоднорідна за складом група органічних сполук, які утилізуються живими організмами і характеризуються рядом спільних ознак:

- 1) Не розчиняються у воді, але гарно розчиняються в неполярних чи мало полярних органічних розчинниках (бензен, гас, ацетон, хлороформ, петролейний естер, метиловий і етиловий спирти, сірковуглець CS_2 тощо); причому, розчинність окремих ліпідів є селективною (вибірковою) – на цьому базуються методи їх відділення один від одного;
- 2) Містять в молекулі одночасно полярну гідрофільну групу (яка змочується водою) і неполярну гідрофобну групу (яка відштовхує воду). Завдяки своїй біполярності ліпіди, що є компонентами кліткових мембран, забезпечують односторонню проникливість і перенос речовин крізь кліткові мембрани.

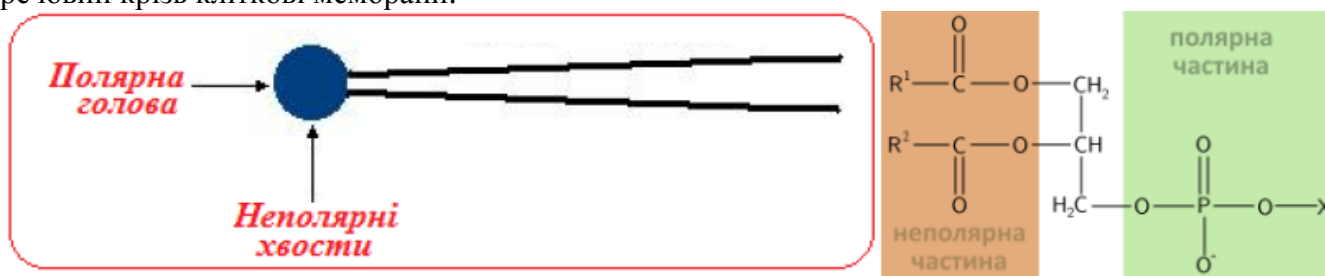


Рисунок 1 – Схематична модель молекули фосфоліпиду і загальна структурна формула

Кислоти і спирти у складі ліпідів

Таблиця 1 – Найбільш поширені карбонові кислоти і вищі спирти, що входять до складу восків

Спирти		Кислоти	
Склад	Назва	Склад	Назва
$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2-OH$	Цетиловий	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	Пальмітинова
$CH_3-(CH_2)_{18}-CH_2-OH$	Арахідиловий	$CH_3-(CH_2)_{22}-COOH$	Лігноцеринова
$CH_3-(CH_2)_{24}-CH_2-OH$	Церіловий	$CH_3-(CH_2)_{24}-COOH$	Церотинова
$CH_3-(CH_2)_{26}-CH_2-OH$	Монтановий	$CH_3-(CH_2)_{26}-COOH$	Монтанова
$CH_3-(CH_2)_{28}-CH_2-OH$	Меріциловий	$CH_3-(CH_2)_{28}-COOH$	Мелісинова

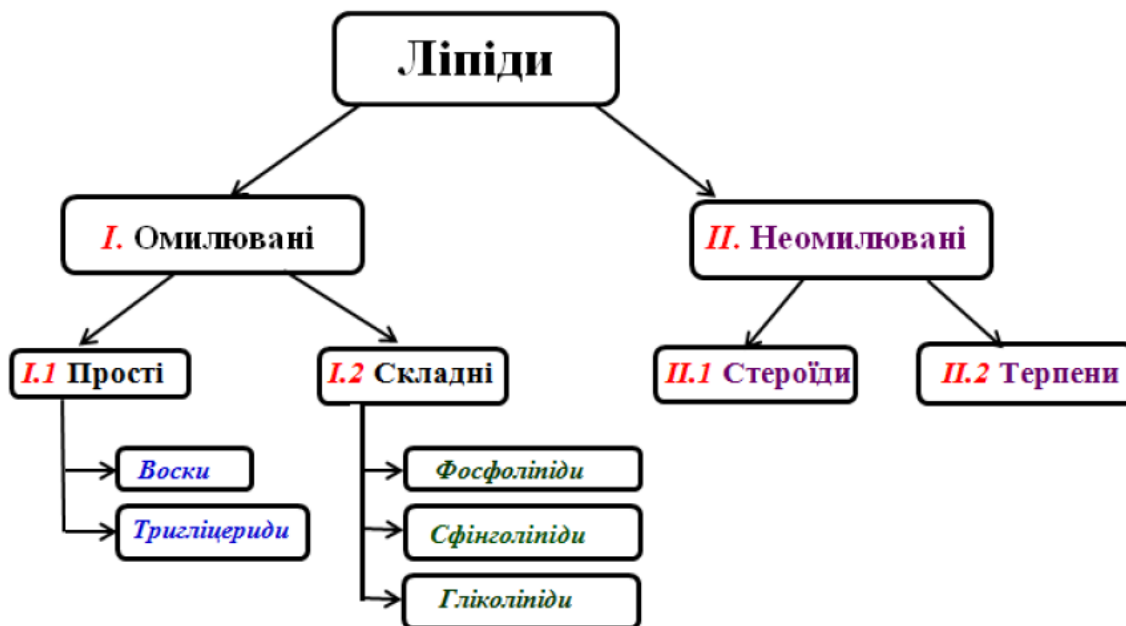
Таблиця 2 – Карбонові кислоти, що входять до складу тригліцеридів

Склад	Назва
Насичені кислоти	
$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	Масляна
$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	Капронова
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	Ізовалеріанова
$CH_3-(CH_2)_6-COOH$	Капрілова
$CH_3-(CH_2)_8-COOH$	Капрінова
$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	Лауринова
$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$	Міристинова
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	Пальмітинова
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	Стеаринова
$CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$	Арахісова
$CH_3-(CH_2)_{20}-COOH$	Бегенова
$CH_3-(CH_2)_{22}-COOH$	Лігноцеринова
$CH_3-(CH_2)_{24}-COOH$	Церотинова

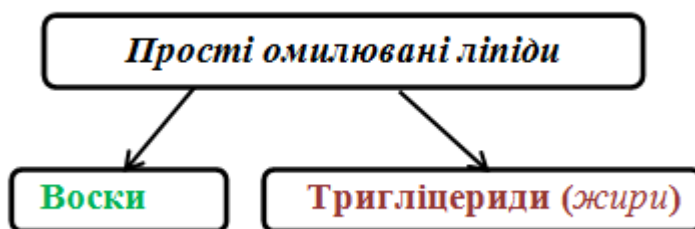
Ненасичені кислоти	
Склад: $C_{17}H_{33}COOH$ $CH_3-(CH_2)_7 \overset{10}{\underset{H}{C}} = \overset{9}{\underset{H}{C}} (CH_2)_7 \overset{1}{\underset{H}{C}} COOH$	Олеїнова (цис-9-октадецена)
Склад: $C_{17}H_{33}COOH$ $CH_3-(CH_2)_7 \overset{10}{\underset{H}{C}} = \overset{9}{\underset{H}{C}} (CH_2)_7 \overset{1}{\underset{H}{C}} COOH$	Елаїдинова (транс-9-октадецена)
Склад: $C_{21}H_{41}COOH$ $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$	Еруконова (цис-13-докозенова)
Склад: $C_{23}H_{45}COOH$ $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{13}-COOH$	Нервонова (цис-13-тетракозенова)
Склад: $C_{17}H_{31}COOH$ $C_2H_5-(CH_2)_3-(CH_2-CH=CH)_2-(CH_2)_2-COOH$	Лінолева (цис-9-цис-12-октадекадієнова)
Склад: $C_{17}H_{29}COOH$ $C_2H_5-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_6-COOH$	Ліноленова (цис-9-цис-12-цис-15-октадекатрієнова)

Олеїнова, лінолева, ліноленова і арахідонова кислоти не утворюються в організмі людини. Вказані кислоти надходять тільки з їжею, тому їх називають незамінними. Насичені жирні кислоти потрапляють в організм з їжею, крім того також утворюються у процесі метаболізму.

Класифікація ліпідів

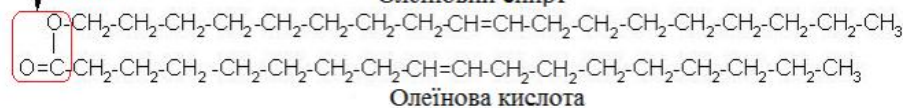


Прості ліпіди.



Воски

Естерний зв'язок



Надзвичайно рідко у восках зустрічаються залишки вищих дикарбонових кислот і вищих ненасичених чи циклічних спиртів (наприклад, у риби'ячому і кітовому жирах).

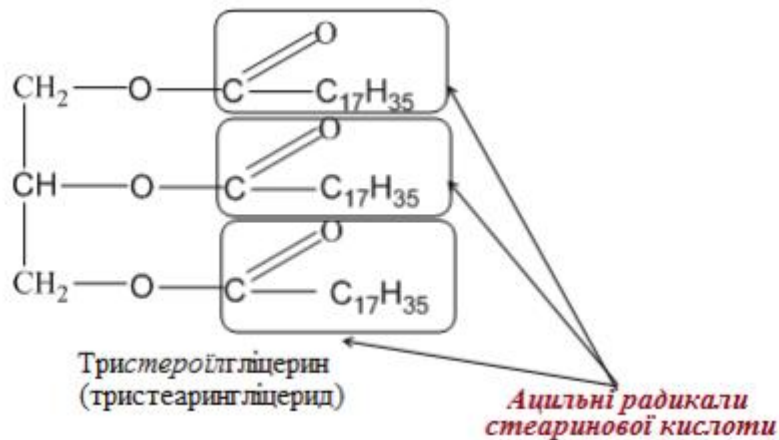
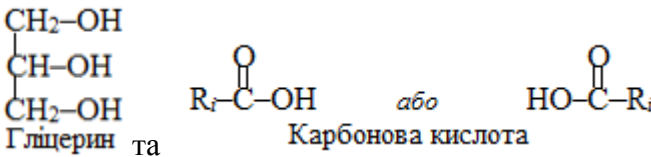
Класифікація восків

Тип воску	Тваринні воски	Рослинні воски	Високні воски
Приклад	Спермацет	Карнаубський воск	Монтанний 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	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O}$ Меридилцеротинат	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{O}$ Алкільмонтанат (n = 14-28)
Приклад	Бджолиний воск		
Будова естеру, що є основною складовою частиною воску	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O}$ Меридилпальмітат	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{O}$ Меридилгіноцеротинат	

Властивості і біологічна роль восків. Воски – тверді речовини ($t_{\text{плавл}} = 30-90^\circ\text{C}$), достатньо стійкі до дії світла, окисників і нагрівання. Вони значно гірше гідролізуються, ніж жири, що зумовлює їх захисні функції (вони утворюють своєрідне мастило на шкірі людини і тварин та оберігають листя рослин від висихання; крім того вони є захисним бар'єром для попадання мікроорганізмів всередину біологічного об'єкту). Забарвлення восків зумовлюється їх походженням – найчастіше воно буває жовтуватим чи зеленуватим.

Тригліцериди

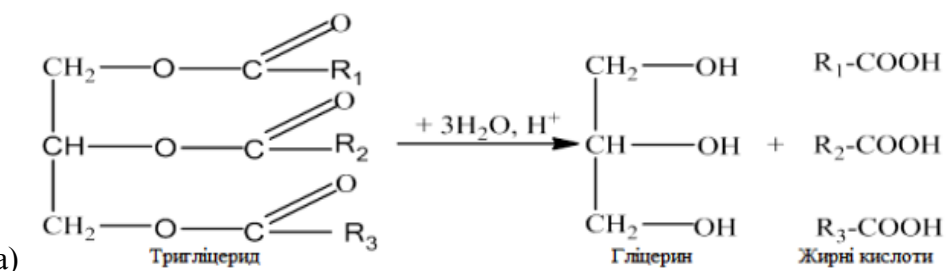
Тригліцериди – це прості ліпіди, які за хімічним складом належать до естерів, утворених триатомним спиртом гліцерином і вищими карбоновими кислотами:

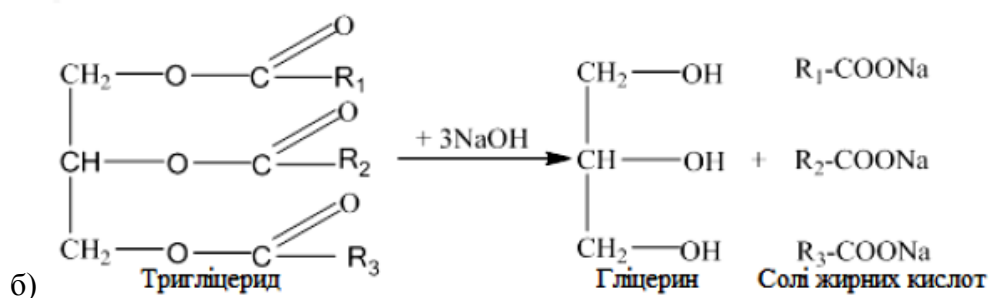


Прості жири мають однакові радикали (однакові залишки кислот), а змішані – залишки різних карбонових кислот.

Хімічні властивості тригліцеридів:

1) Кислотний (а) та лужний (б) гідроліз

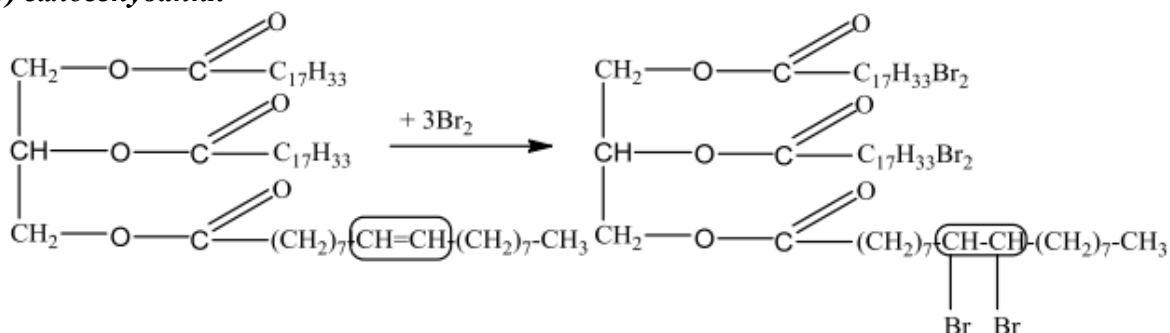




2) Реакції приєднання (для кислот залишки яких містять кратні зв'язки)
а) гідрогенування

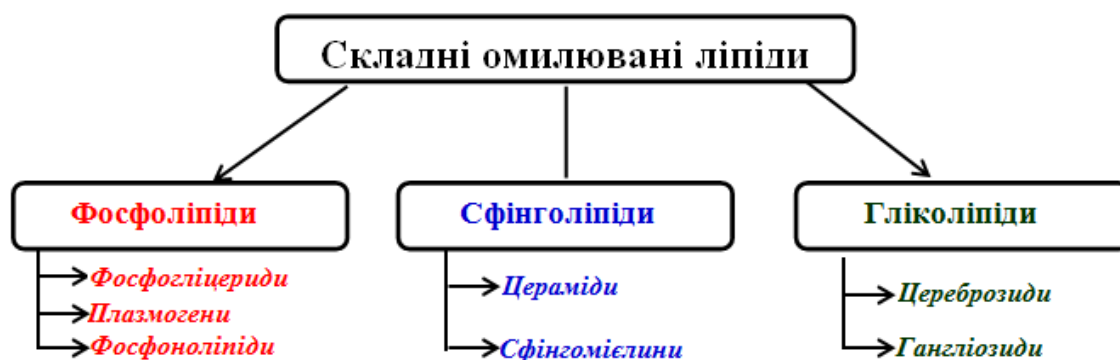


б) галогенування

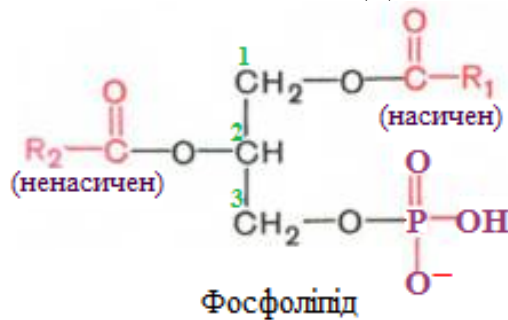


Природні жири нейтральні. Для характеристики тригліцеридів використовують:

- **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.



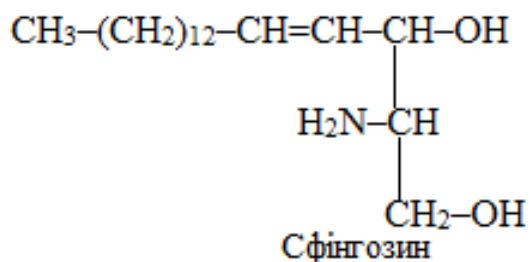
I. ФОСФОЛІПІДИ



Фосфогліцериди	Плазмогени	Фосфоноліпіди
Фосфогліцерид	Плазмогени	Фосфоноліпіди
Де X – азотиста основа	Де X – азотиста основа	Де Y – протонізована аміногрупа
Коламінкефаліни H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -OH Коламін	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -OH Коламін	Y = -NH ₃ ⁺ , -NH ₂ CH ₃ ⁺ ,
Лецитіни CH ₃ -N ⁺ (CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH Холін	CH ₃ -N ⁺ (CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH Холін	Y = -NH(CH ₃) ₂ ⁺ , -N(CH ₃) ₃ ⁺
Серинкефаліни H ₂ N-CH(CH ₂ COOH)-CH ₂ -OH Серин	H ₂ N-CH(CH ₂ COOH)-CH ₂ -OH Серин	

Біологічна роль фосфоліпідів. Фосфоліпіди є важливою частиною усіх біологічних мембран. Вони зумовлюють пластичні та текучі властивості клітинних, беруть участь у транспорті поживних речовин до клітини. В організмах вищих тварин фосфоліпіди синтезуються у всіх тканинах, але основним їх джерелом є печінка, а також тонкий кишечник. Фосфоліпіди в певній кількості присутні у сироватці крові, де вони виконують транспортну функцію. Завдяки невеликій гідрофільності, вони можуть транспортувати у крові гідрофобні молекули (холестерин і жирні кислоти). Фосфоліпіди беруть участь в окисно-відновних процесах, в утворенні жиру молока в молочній залозі, входять до складу оболонок жирових кульок та сприяють утворенню стійкої емульсії у плазмі молока.

II. СФІНГОЛІПІДИ



Цераміди	Сфінгомієліни
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{H} \end{array}$ Церамід	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ Сфінгомієлін Залишок холіну
R_1 – найчастіше це кислотні залишки таких кислот: 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: $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{COOH}$)	

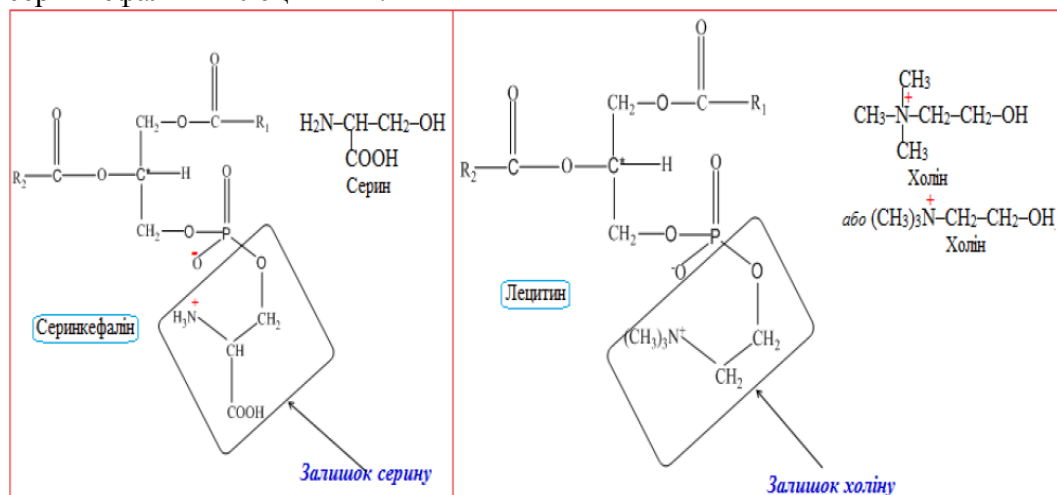
Біологічна роль сфінголіпідів. На відміну від інших складних омилюваних ліпідів сфінголіпіди не розчиняються в деяких органічних розчинниках (ацетон, сірчаний етер), виявляють підвищену стійкість до дії окисників. Вільні цераміди – тверді або воскоподібні речовини, добре розчинні у хлороформі та метанолі; мають схильність до внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням оксазолінів. 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. Сфінгомієліни відіграють важливі структурні і функціональні ролі в багатьох сигнальних передачах. Метаболізм сфінгомієлінів створює багато продуктів, що мають важливе значення в життєдіяльності клітин.

III. ГЛІКОЛІПІДИ	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ Сфінгозин	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{H} \end{array}$ Церамід
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{Z} \end{array}$ Гліколіпід Z = залишок вуглеводу	
Цереброзиди	Гангліозиди
Де Z – найчастіше D-глюкоза чи D-галактоза	Де Z – олігосахариди, одним з фрагментів якого є сіалова кислота (N-ацетилнейрамінова)

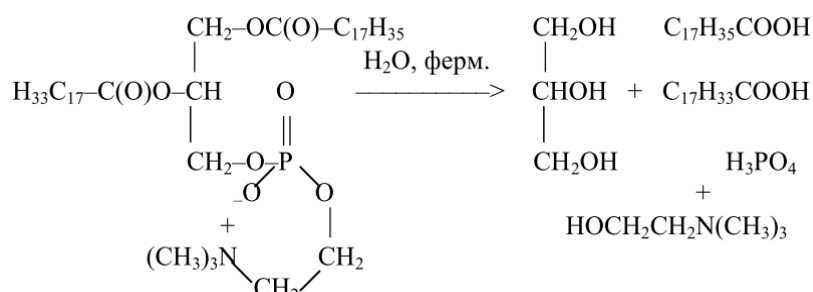
Біологічна роль гліколіпідів. Гліколіпіди зосереджуються на поверхні всіх плазматичних мембран і складають 5% ліпідних молекул зовнішнього моношару і сильно розрізняються у різних видів і навіть у різних тканинах одного виду. Цереброзиди – тверді речовини, нерозчинні у воді, добре розчинні в органічних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

На клітинному рівні гліколіпіди беруть участь у міжклітинному пізнаванні, імунологічних реакціях, ізолюючих властивостях мієлінової оболонки нервових аксонів. Так, зниження активності або відсутність ферментів гідролізу цереброзидів призводить до накопичення в організмі, особливо у мозку, галактоцереброзидів (хвороба Краббе). Підвищена концентрація глюкоцереброзидів у печінці та мозку свідчить про порушення обміну гангліозидів (хвороба Гоше). Взагалі будь-які дефекти метаболізму цереброзидів і гангліозидів у людини приводять до психічних захворювань.

Для прикладу наведемо загальні структурні формули фосфогліцеридів, що належать до серинкефалінів і лецитинів:



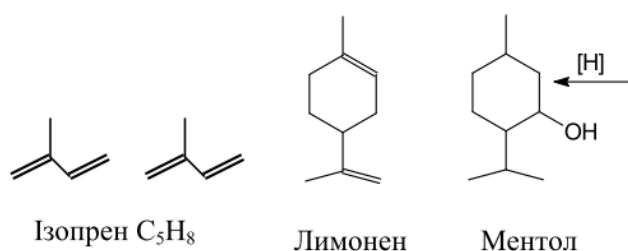
Складні ліпіди також підлягають гідролізу



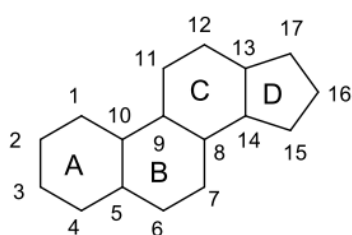
Лецитини – це гліцериди, в яких дві спиртові групи гліцерину естерифіковані двома різними жирними кислотами і вміщують фосфохолінове угруповання, яке при гідролізі утворює неорганічний фосфат і холін.

Кефаліни – естери гліцерину, до складу якого входить коламін (етаноламін). Виділені з тканин головного мозку (kerphale – голова).

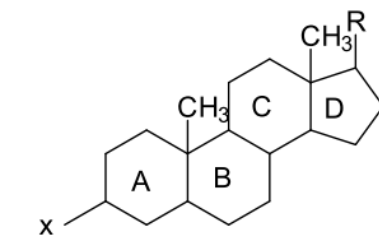
Неомилювані ліпіди не гідролізуються у лужному чи кислому середовищі. Вони вміщують речовини двох типів: стероїди та терпени, які побудовані з однакових ізопренових фрагментів.



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