

# Лекция № 11, 12

ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ.  
ЛИПИДЫ.

# Липиды - (от греч. lípos - жир) -это

- неоднородная группа химических соединений, общим свойством которых является низкая растворимость в воде и высокая растворимость в неполярных растворителях: эфире, хлороформе, бензоле.

# Классификация липидов

Липиды

**ПРОСТЫЕ**  
(нейтральные)  
(моно-, ди- триацилглицеролы)

**СЛОЖНЫЕ**

**НЕОМЫЛЯЕМЫЕ**  
компоненты

**ОМЫЛЯЕМЫЕ**  
компоненты

**ВИТАМИНЫ** (A, D, E, K, F), Q<sub>10</sub>,  
холестерин

**ПОЛЯРНЫЕ ЛИПИДЫ**  
(Фосфолипиды)

# Биологическая роль липидов

**Структурная функция.** Молекулы фосфолипидов обладают поверхностно-активными свойствами. В водных растворах спонтанно образуют мицеллы. Фосфолипиды являются основными компонентами биологических мембран (85%).

**Трансформационная функция.** Линоленовая, арахидоновая и эйкозапентаеновая кислоты в организме человека трансформируются в эйкозаноиды -высокоактивные биогенные соединения, являющимися модуляторами функционирования практически всех систем организма. Ввиду исключительной биологической ценности ПНЖК они являются эссенциальными (незаменимыми) (витамин F).

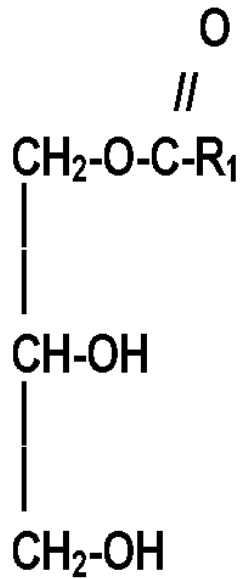
**Транспортная функция-** липиды образуют с белками структуры (липопротеины), в форме которых переносится холестерин и фракции омыляемых липидов. С липидами переносятся также жирорастворимые витамины.

**Энергетическая и резервная функция.** Калорийность липидов примерно в 2 раза выше калорийности белков и углеводов, поэтому они являются существенными источниками энергии и скапливаются в “жировом депо” человека в качестве запасного субстрата для синтеза АТФ.

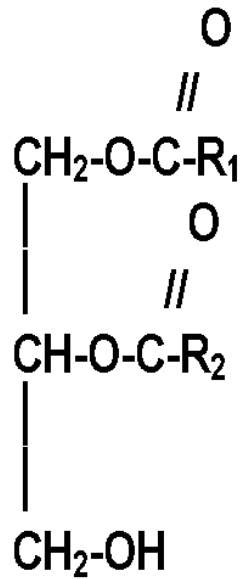
- ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ
  - ФУНКЦИЯ  
ЛИПИДОВ

В структуру нейтральных липидов входит глицерол, остатки высших жирных кислот

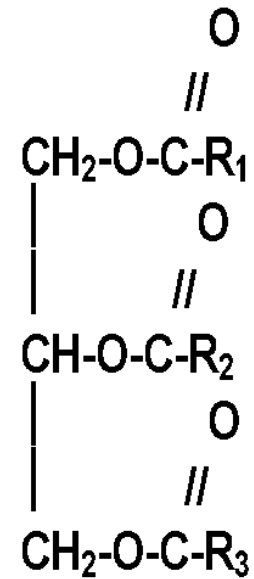
Природные липиды - смеси различных триацилглицеролов:



моноацилглицерол



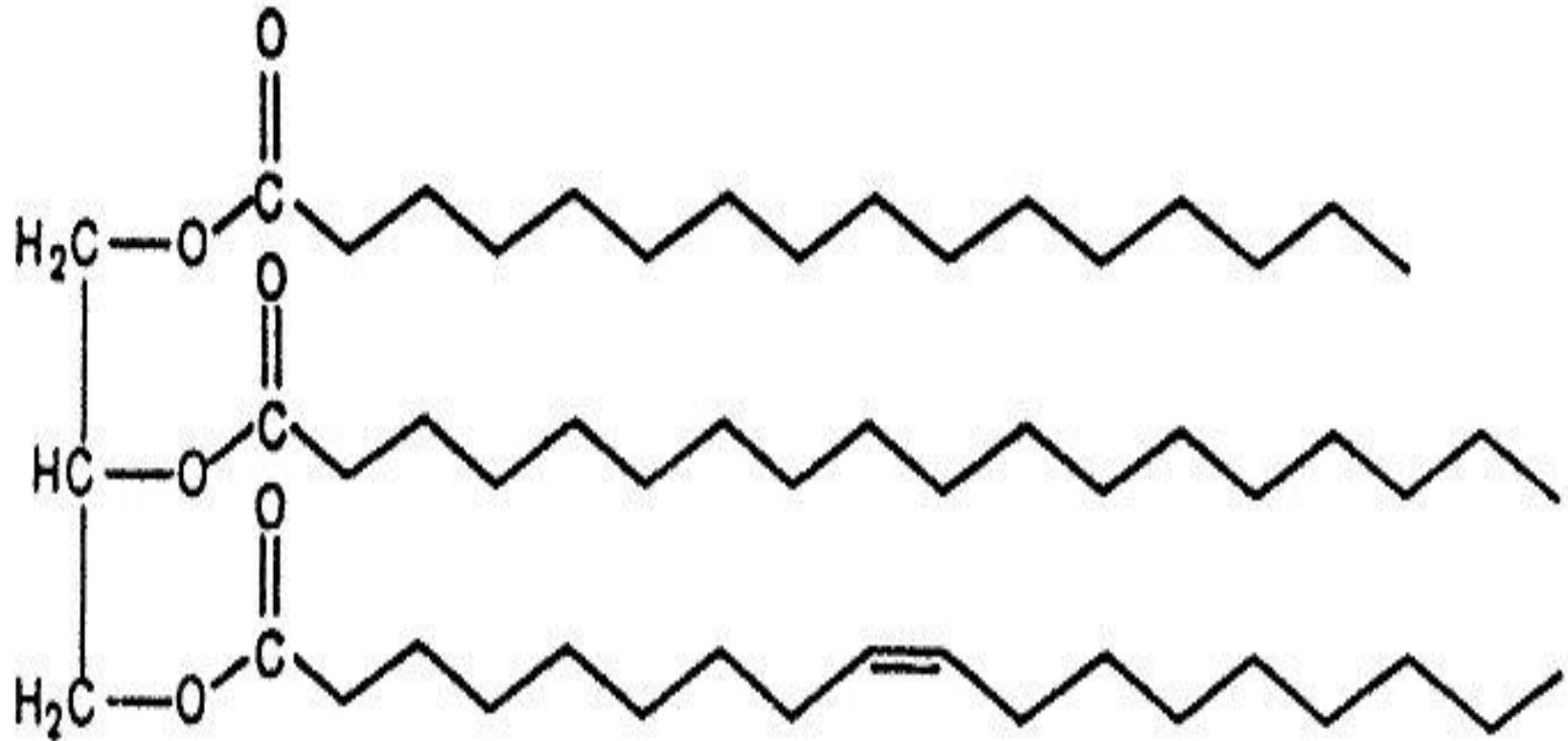
диацилглицерол



триацилглицерол

# НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЛИПИДЫ

Структура триацилглицеролов (триглицеридов)



## Высшие жирные кислоты в составе липидов

- Жирные кислоты являются длинно-цепочечными карбоновыми кислотами, содержащими (12- 24 атома С ).
- Известно 65 жирных кислот, однако состав большинства природных липидов определяется 12 жирными кислотами.
- При этом все жирные кислоты содержат четное число атомов.



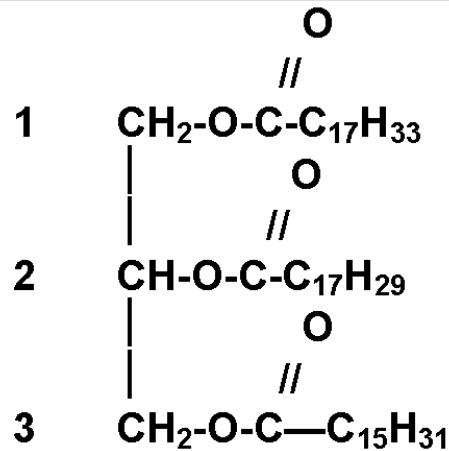
## Высшие жирные кислоты в составе природных липидов

N п/п	Историческое (травиальное) название кислоты	Индекс ЖК (количество ато- мов С:количество $\pi$ -связей)	Семей- ство ЖК*	Положение $\pi$ -связей $\Delta^{**}$
1	Пальмитиновая	16:0		
2	Стеариновая	18:0		
3	Пальмитоолеиновая	16:1	$\omega 9$	$\Delta^9$
4	Олеиновая	18:1	$\omega 9$	$\Delta^9$
5	Линолевая	18:2	$\omega 6$	$\Delta^{9,12}$
6	Линоленовая	18:3	$\omega 3$	$\Delta^{9,12,15}$
7	Арахидоновая	20:4	$\omega 6$	$\Delta^{5,8,11,14}$
8	Эйкозапентаеновая	20:5	$\omega 3$	$\Delta^{5,8,11,14,17}$
9	Докозагексаеновая	22:6	$\omega 3$	$\Delta^{4,7,10,13,16,19}$

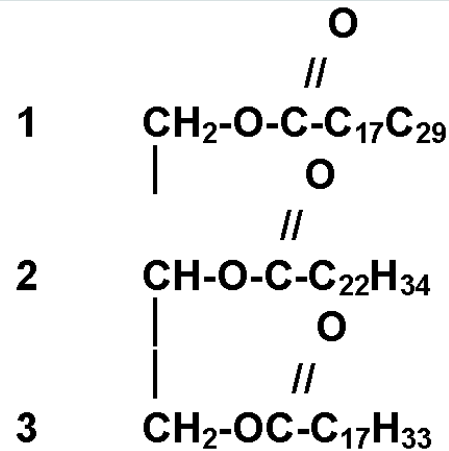
\*- $\omega$ -число атомов углерода от концевой метильной группы (от дистального конца молекулы) до двойной связи

\*\*-номера углеродных атомов, после которых расположены  $\pi$ -**СВЯЗИ**

# Примеры названий нейтральных липидов (триацилглицеролов).



2-О-Линоленоил-1-О- олеоил-  
3-О-пальмитоилглицерол

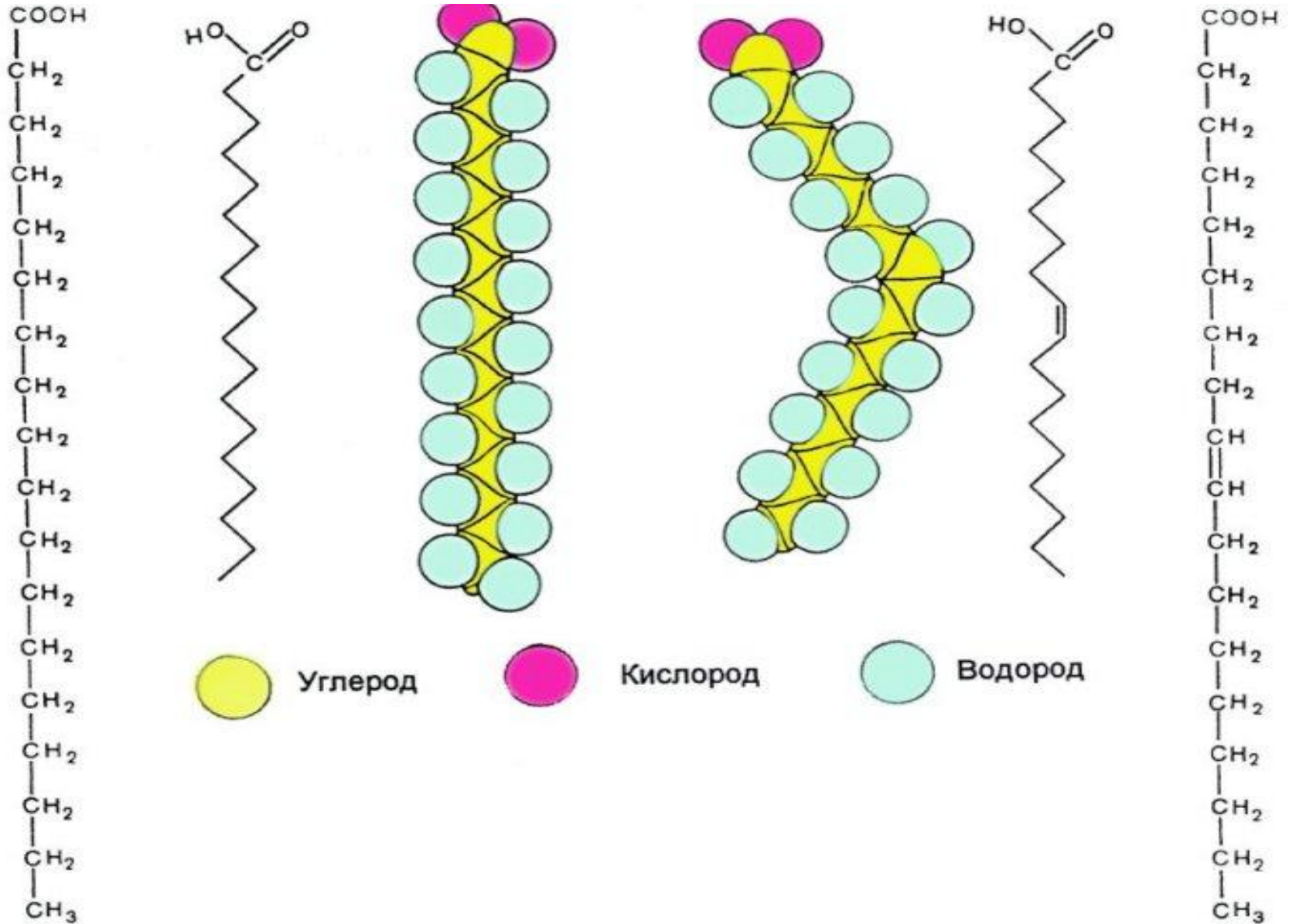


2-докозагексаеноил-1-О-линолеил-  
3-О-олеоилглицерол

## Клинико-диагностическое значение

Увеличение концентрации ТГ (гипертриглицеридемия) является признаком предрасположенности к заболеваниям сердца, является одним из решающих показателей для диагностики отдельных типов нарушений врожденного или приобретенного обмена веществ.

# Модель структуры жирных кислот



- Трансформационная функция  
ЛИПИДОВ

**Эйкозаноиды** - обширная группа физиологически активных соединений, образуемых из жирных кислот. К ним относятся

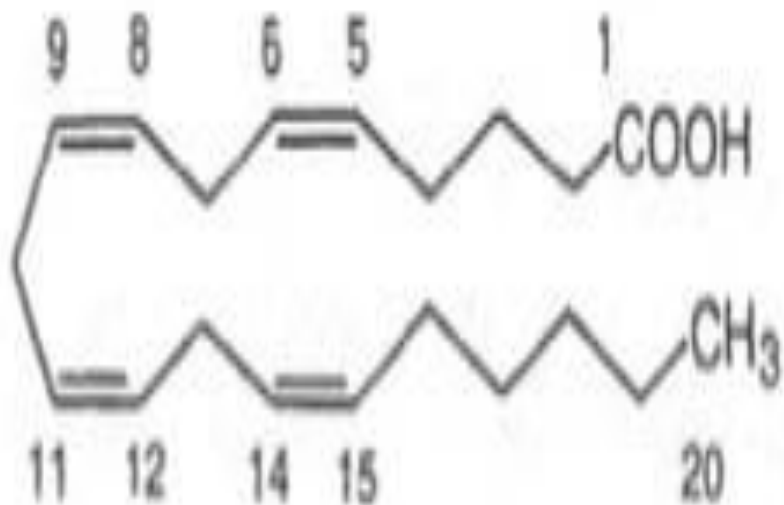
простагландины, простациклины, тромбоксаны и лейкотриены.

Существуют конкурентные отношения между эйкозаноидами, синтезируемыми в организме из кислот ряда  $\omega_6$  и  $\omega_3$ .

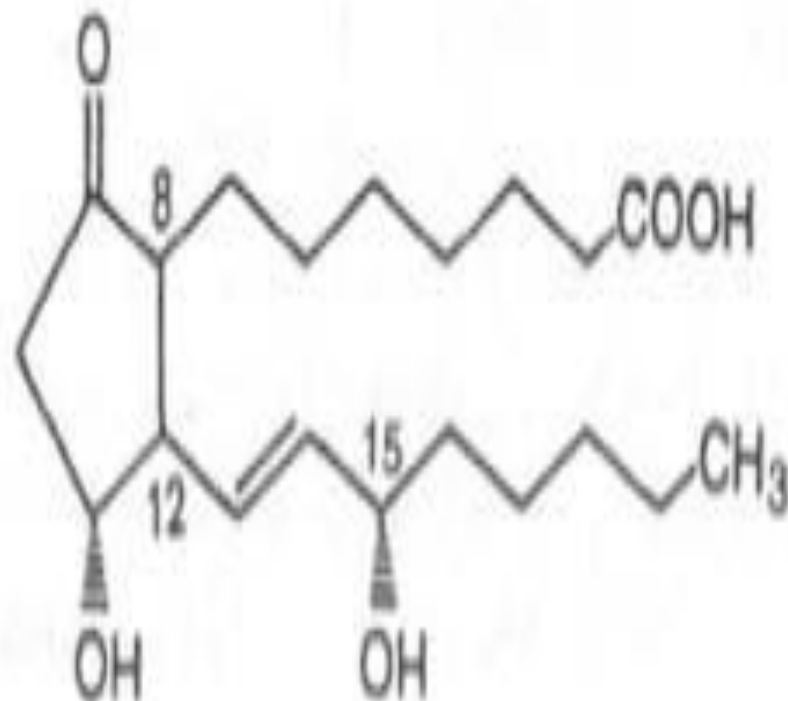
# Схема биосинтеза эйкозаноидов



**Простагландины (ПГ, P<sub>g</sub>).** По существу ПГ представляют собой 20-углеродные жирные кислоты, содержащие 5-углеродное кольцо и гидрокси- и/или кетогруппы:



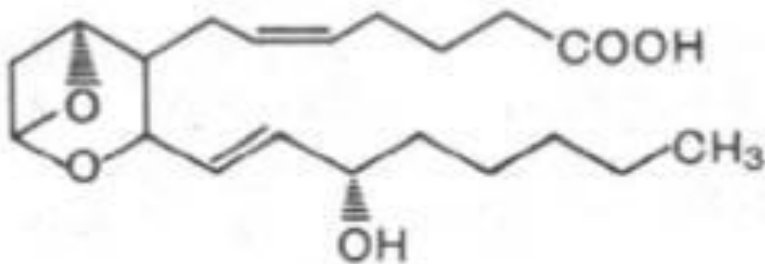
Арахидоновая кислота



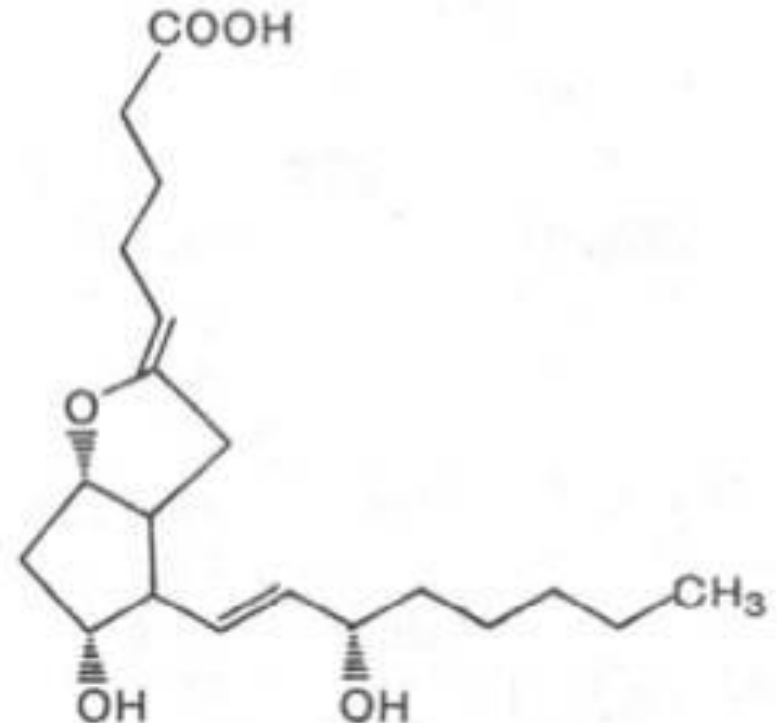
Простагландин E<sub>1</sub>

## Тромбоксаны и простаглицлины.

Тромбоксаны вызывают агрегацию тромбоцитов, простаглицлины являются сильными [ингибиторами](#) Тромбоксаны вызывают агрегацию тромбоцитов, простаглицлины являются сильными ингибиторами агрегации [тромбоцитов](#). Тромбоксаны и простаглицлины являются антагонистами. Поэтому соотношение тромбоксана и простаглицлина во многом определяет условия тромбообразования на поверхности эндотелия сосудов



Тромбоксан  $A_2$

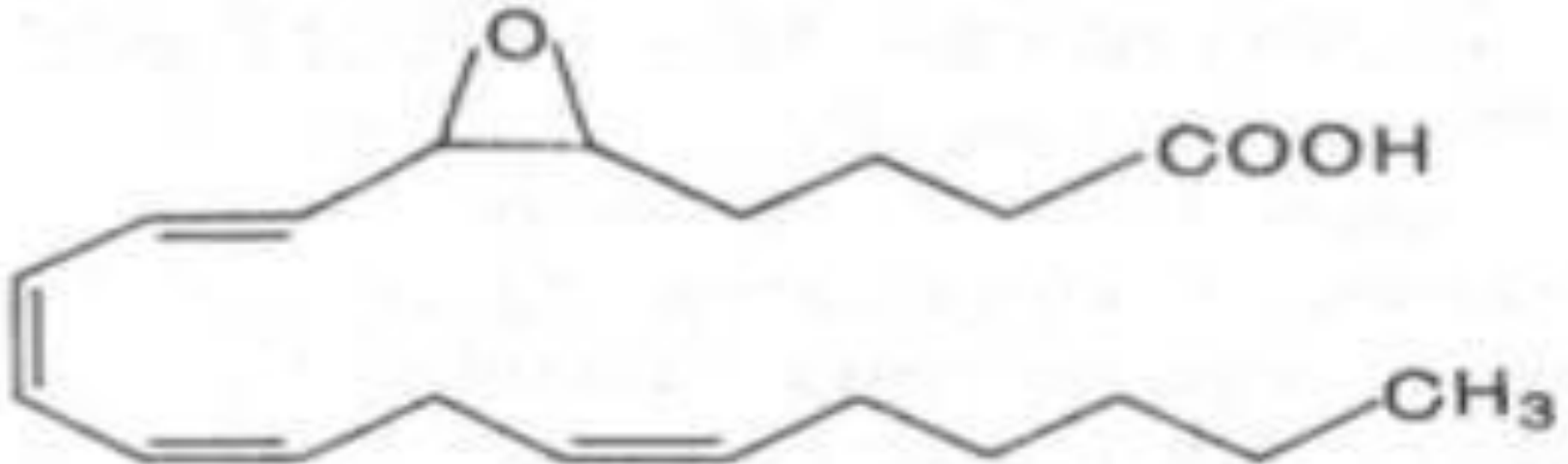


Простаглицлин (PGI<sub>2</sub>)



**Лейкотриены** синтезируются в лейкоцитах синтезируются в лейкоцитах, тромбоцитах, макрофагах.

Лейкотриены рассматриваются прежде всего как медиаторы воспалительных реакций; они вызывают сокращение мышечной ткани Лейкотриены рассматриваются прежде всего как медиаторы воспалительных реакций; они вызывают сокращение мышечной ткани бронхов в концентрациях Лейкотриены рассматриваются прежде всего



Лейкотриен A<sub>4</sub>

## Происхождение высших ЖК и их биологическое действие

**Растительные масла и липиды наземных животных содержат олеиновую 18:1  $\omega$ -9, линолевую кислоты 18:2  $\omega$ -6, в незначительном количестве – линоленовую 18:3  $\omega$ -3 кислоты.**

**Наиболее ненасыщенные пента- и гексаеновые жирные кислоты 20:5 и 22:6, относящиеся к ряду  $\omega$ -3 кислот, находятся в липидах гидробионтов, в первую очередь в морской рыбе.**

Существуют конкурентные взаимоотношения между метаболитами, образуемыми из  $\omega$ -6 и  $\omega$ -3 кислот.

Простагландины из  $\omega$ -3 кислот снижают давление, а из  $\omega$ -6 – повышают;

Простациклины из  $\omega$ -3 кислот снижают свертываемость, а тромбоксаны из  $\omega$ -6 – повышают свертываемость крови;

Лейкотриены из  $\omega$ -3 кислот усиливают иммунитет, а из  $\omega$ -6 – понижают его, способствуют развитию воспалительных реакций

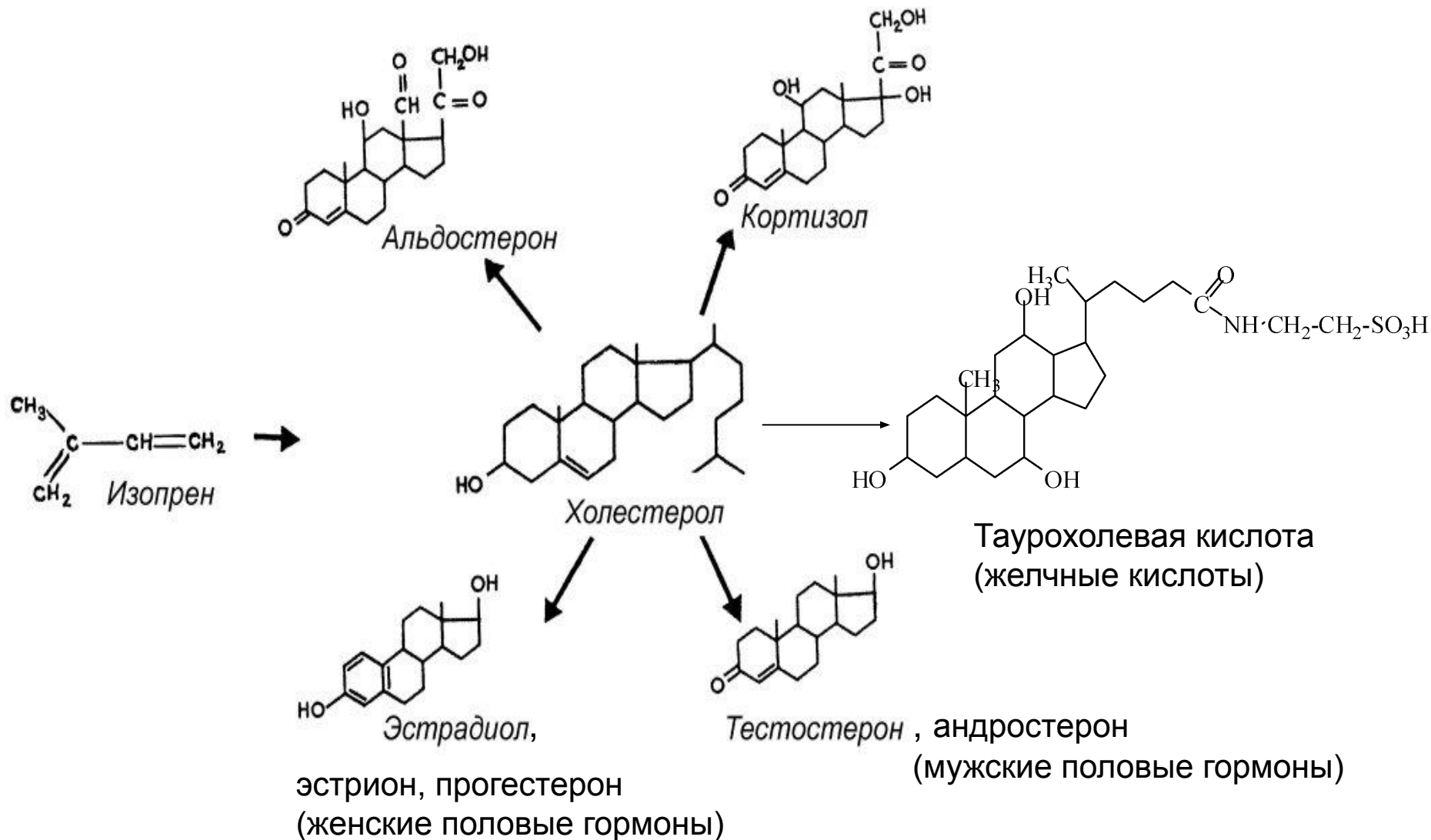
Таким образом, в структуре питания должно быть оптимальное соотношение кислот  $\omega$ -3 и  $\omega$ -6 рядов (1:3).

# Биологическое действие омега-3 жирных кислот

Липиды, содержащие  $\omega$ -3 жирные кислоты, проявляют гипохолестеринемическое, гипотензивное антиаритмическое, иммуномоделирующее действие.

Употребление липидов или рыбы не менее 2-3 раз в неделю вдвое снижает риск внезапной смерти от сердечно-сосудистых катастроф, увеличивает выживаемость при онкологических заболеваниях.

# Стероиды



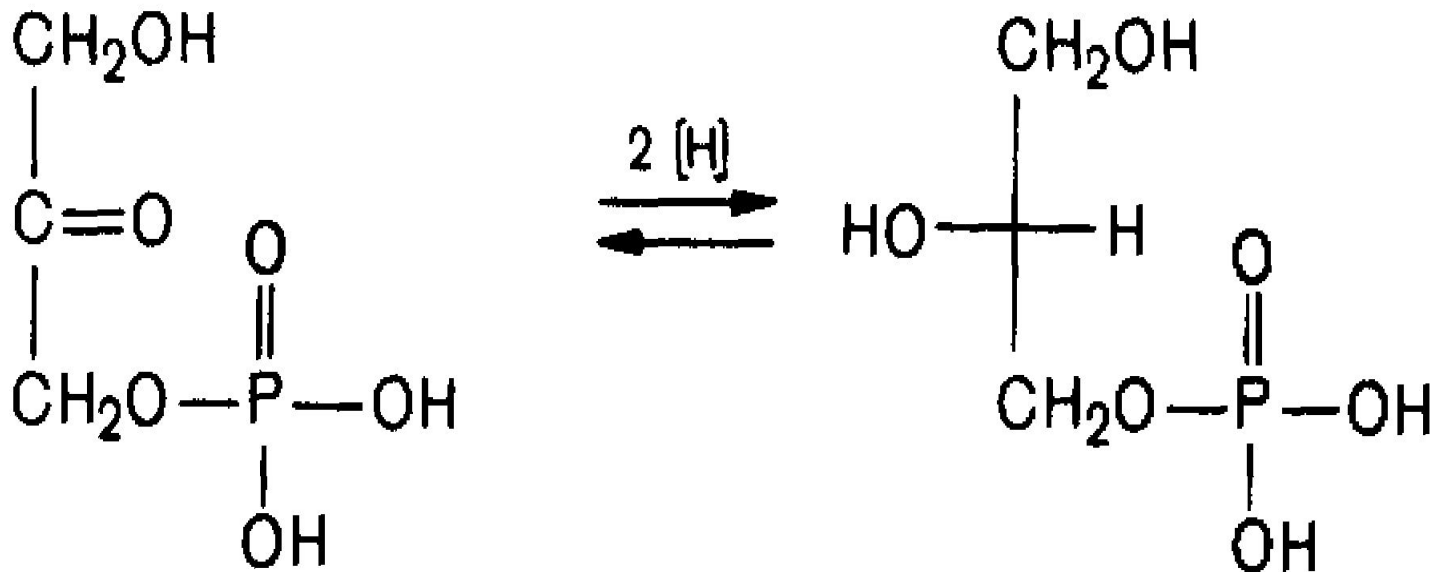
- Структурная  
роль ЛИПИДОВ

- Структура сложных  
липидов

- Глицерофосфолипиды
  - (фосфолипиды)

Глицерофосфолипиды – производные L-глицерол-3-фосфата. Образуются из дигидроксиацетонфосфата под действием фермента *глицерофосфатдегидрогеназы*

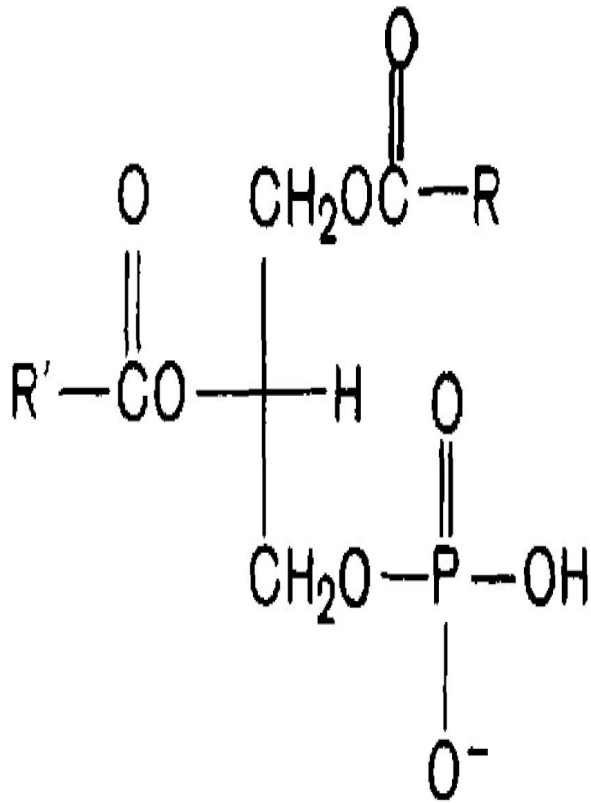
• .



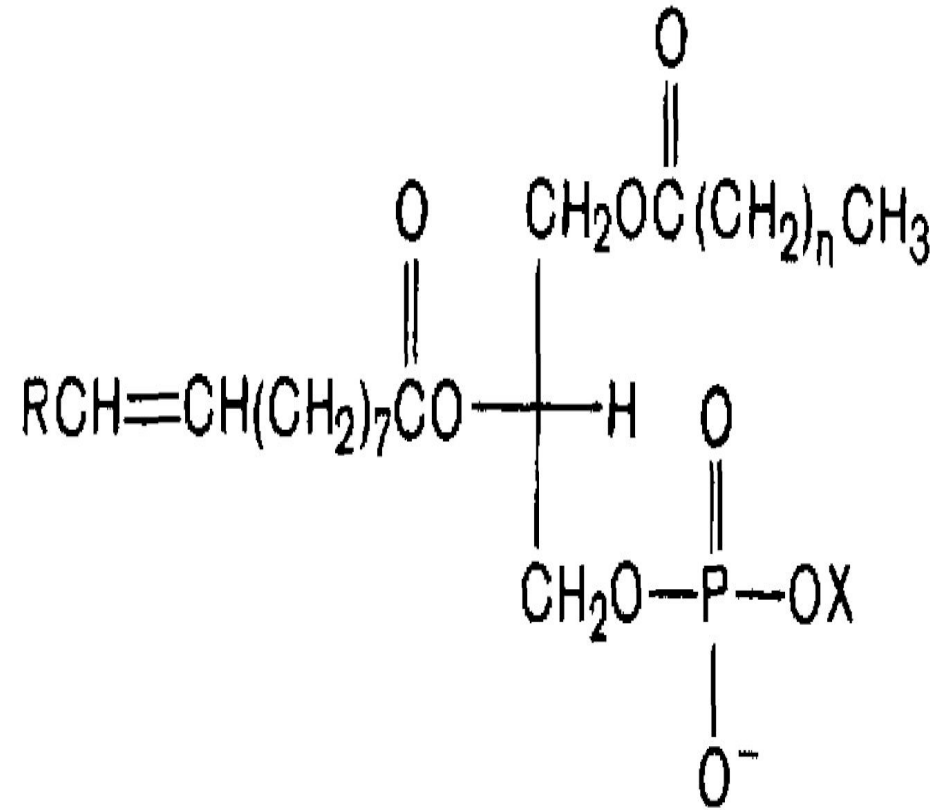
Фосфат дигидроксиацетона

L-глицеро-3-фосфат

Среди глицерофосфолипидов наиболее распространены L-фосфатиды:



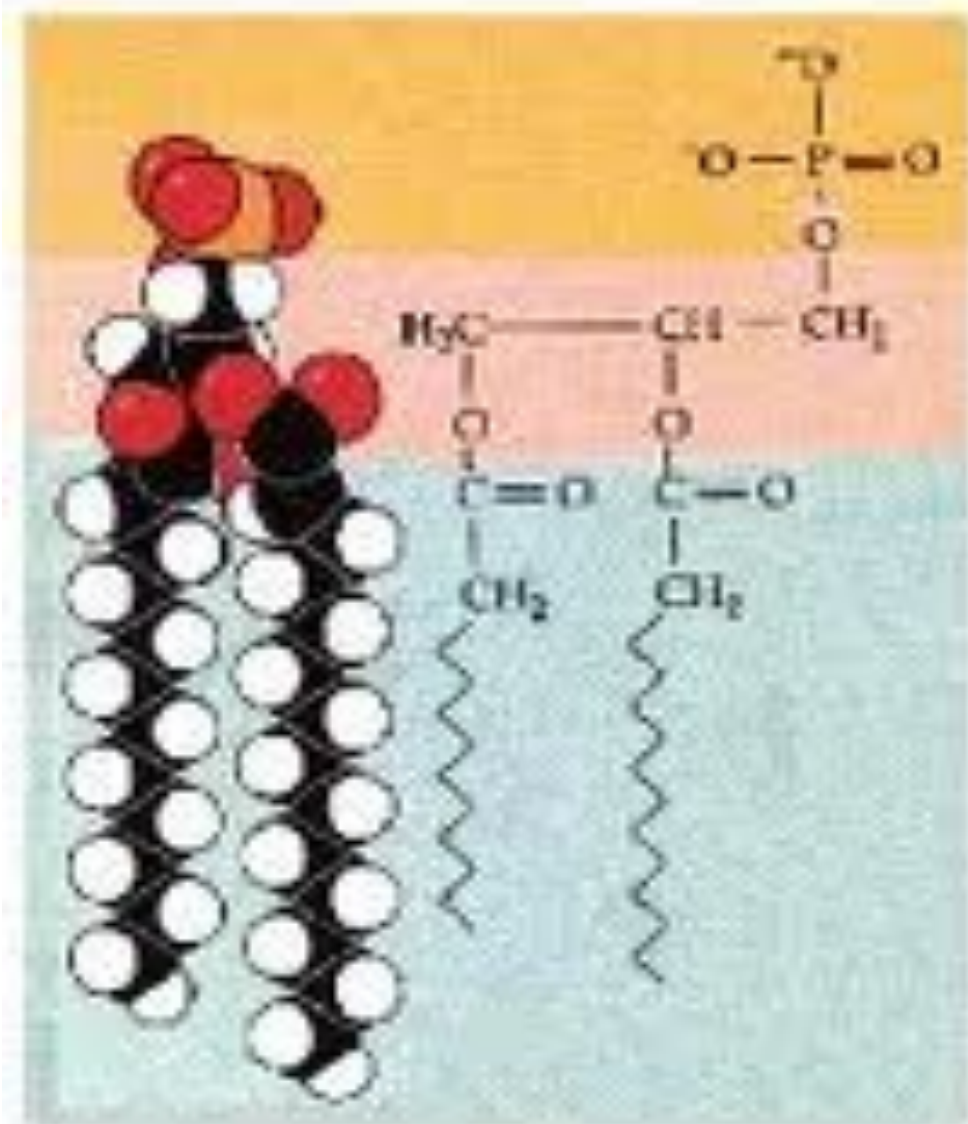
L-фосфатидовые кислоты



Фосфатид (общая структура)



# фосфолипид

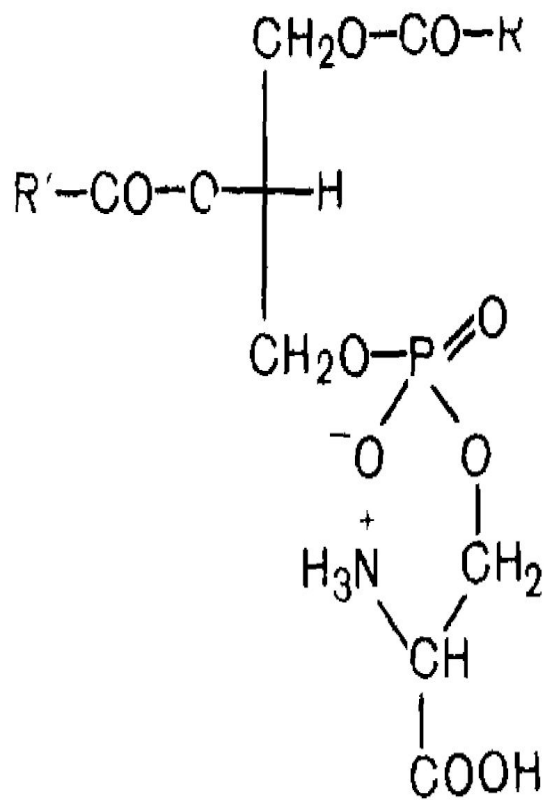


остаток  
фосфорной кислоты

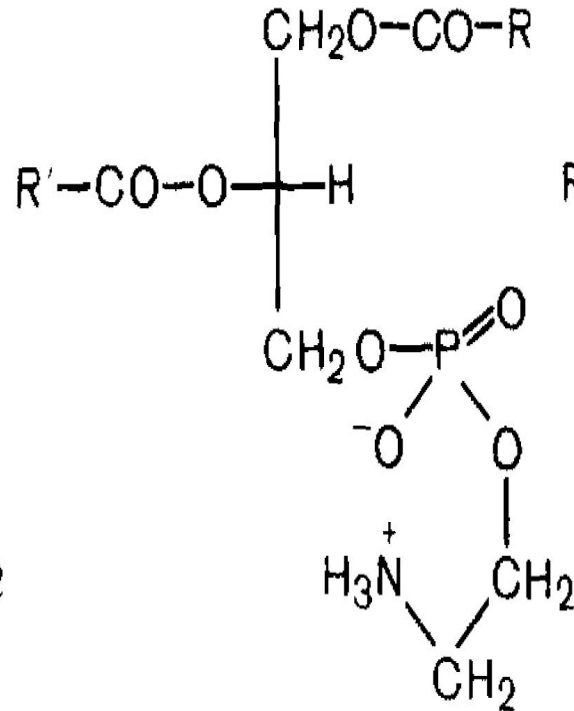
глицерин

жирные  
кислоты

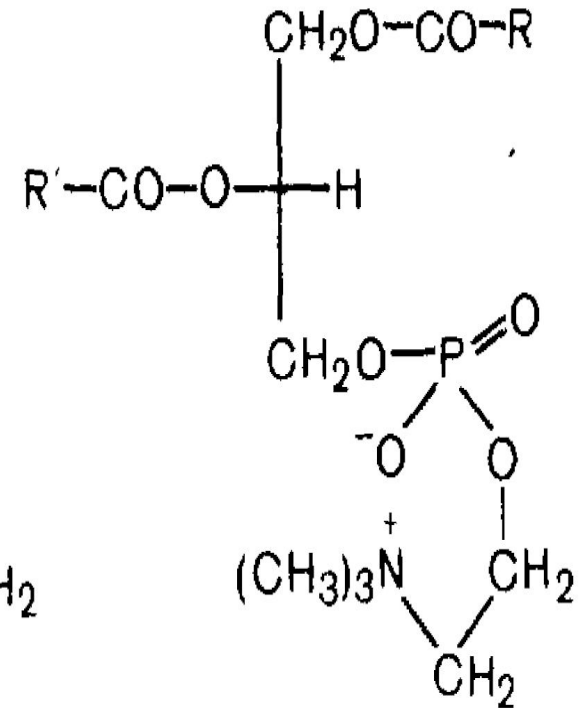
# Природные фосфатиды



Фосфатидилсерины  
(серинкефалины)



Фосфатидилэтанол амины  
(ноламиннефалины)

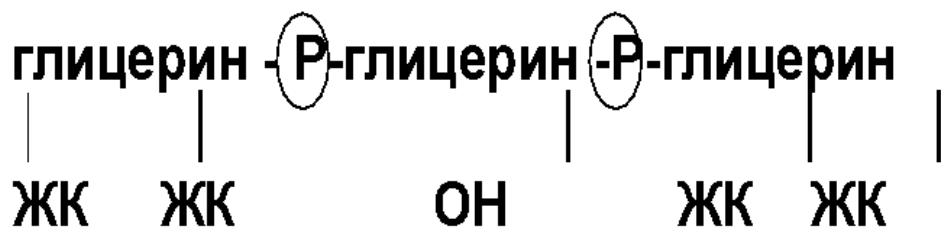


Фосфатидилхолины  
(лецитины)

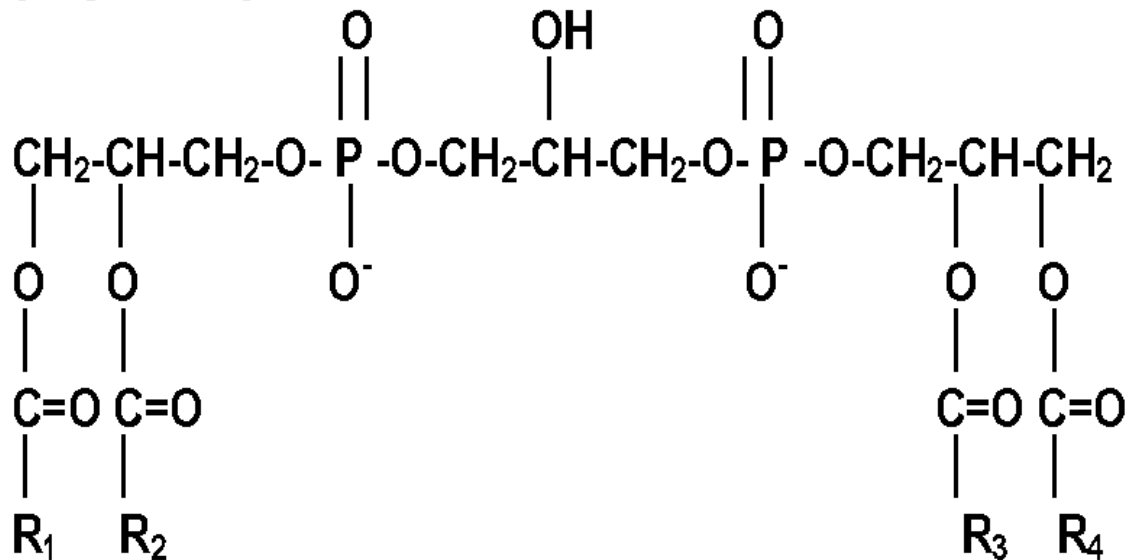
Как правило, в природных фосфатидах в положении С1 находится остаток насыщенной ЖК, а в положении С2 – ненасыщенной. Оставшаяся свободной одна из ОН-групп фосфорной кислоты при физиологических значениях рН ( $\approx 7,4$ ) ионизирована. Примерами соединений этого класса являются фосфатидилинозитол, фосфатидилхолин, фосфатидилсерин, фосфатидилэтанол амин.

## Структура кардиолипина – фосфолипида, выделяемого из сердечной мышцы

В состав кардиолипина входят наиболее ненасыщенные ЖК. Общая формула кардиолипина может быть представлена схемой:

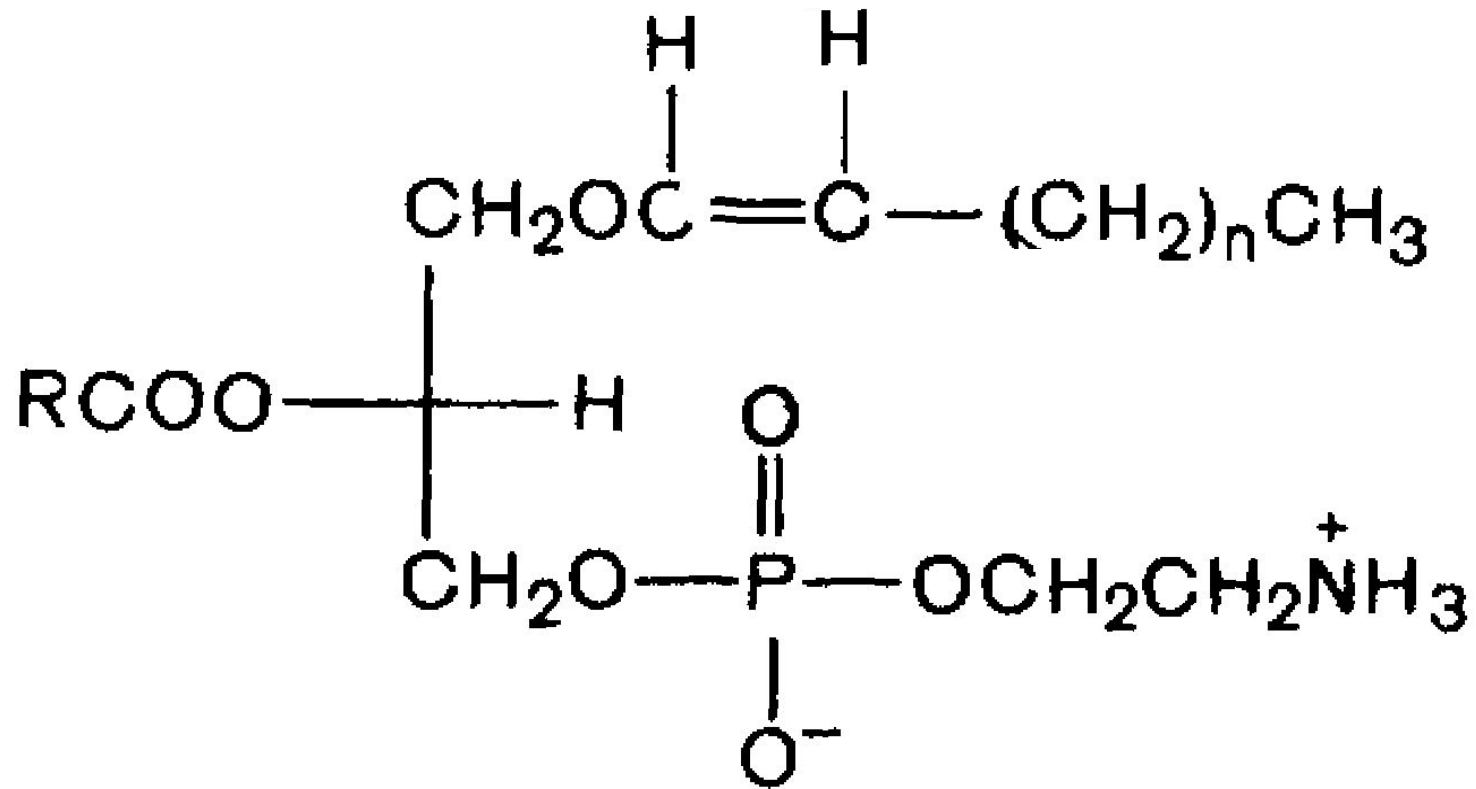


Общая формула кардиолипина:



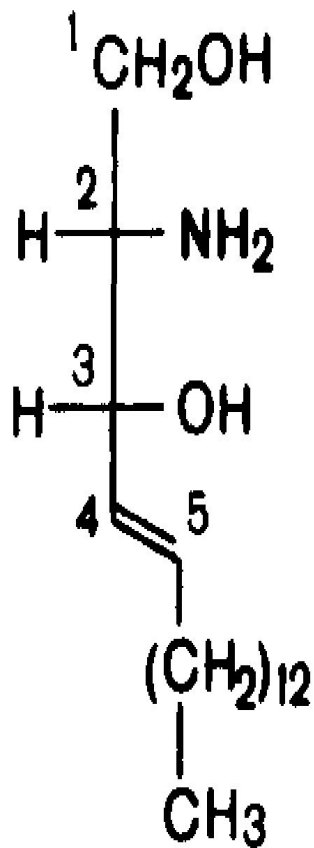
Дифосфатидилглицерол (кардиолипин)

Липиды с простой эфирной связью – плазмалогены:

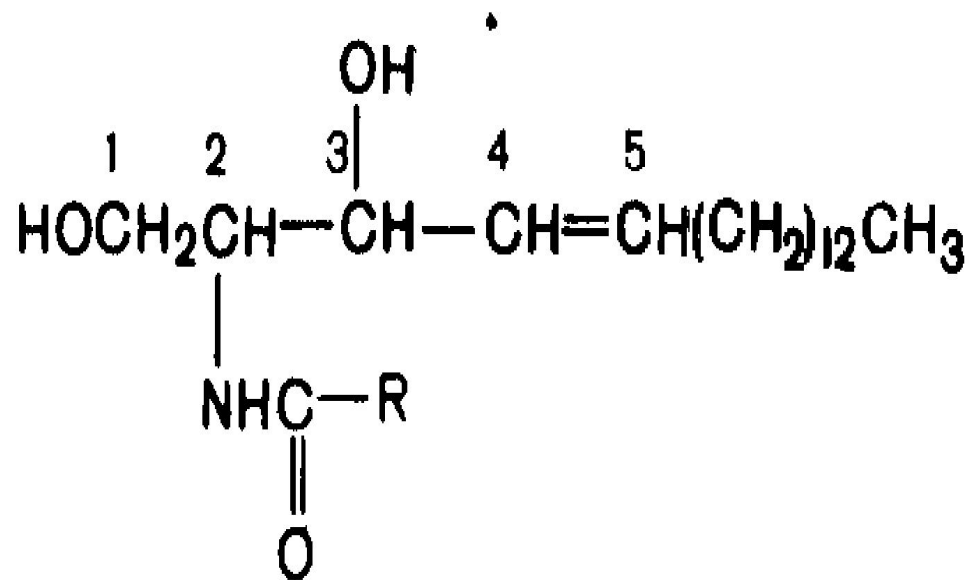


L-фосфатидальэтанолламины (n=9–15)

Сфинголипиды представляют собой структурные аналоги фосфолипидов, где вместо глицерина используется аминоспирт сфингозин

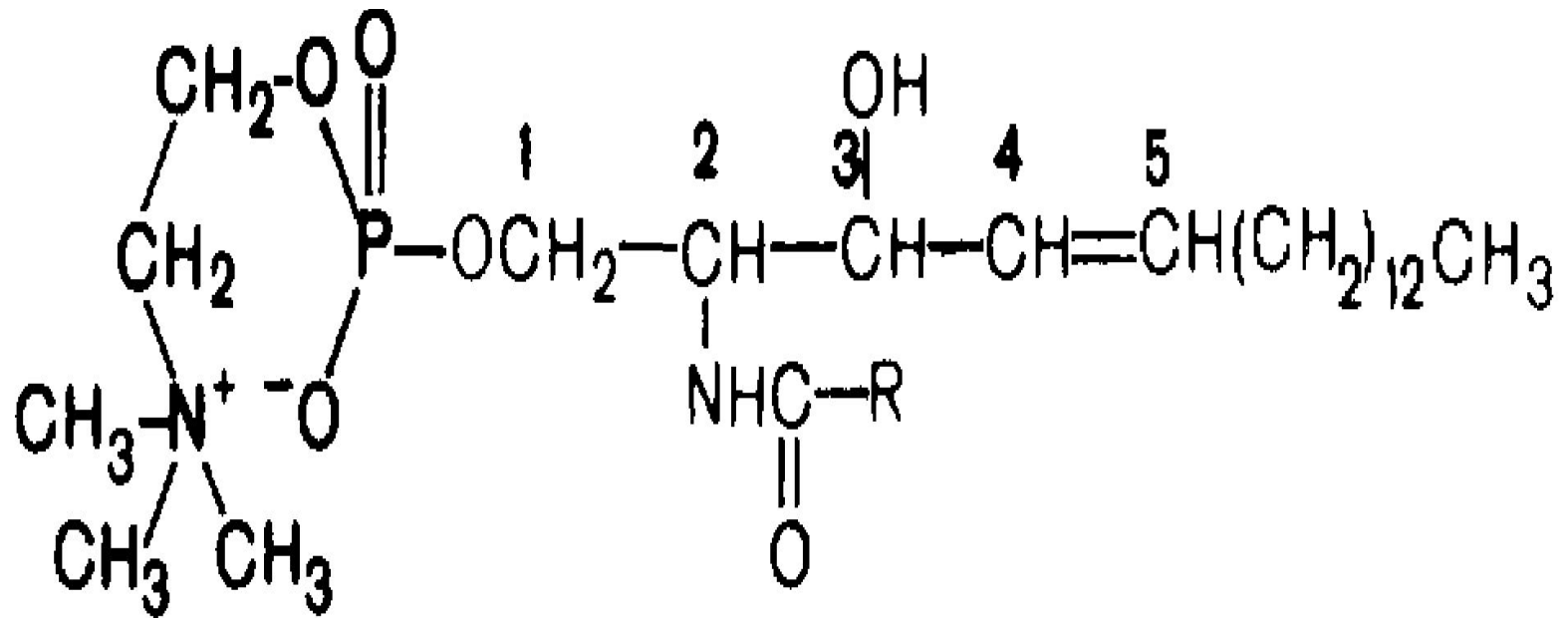


Сфингозин



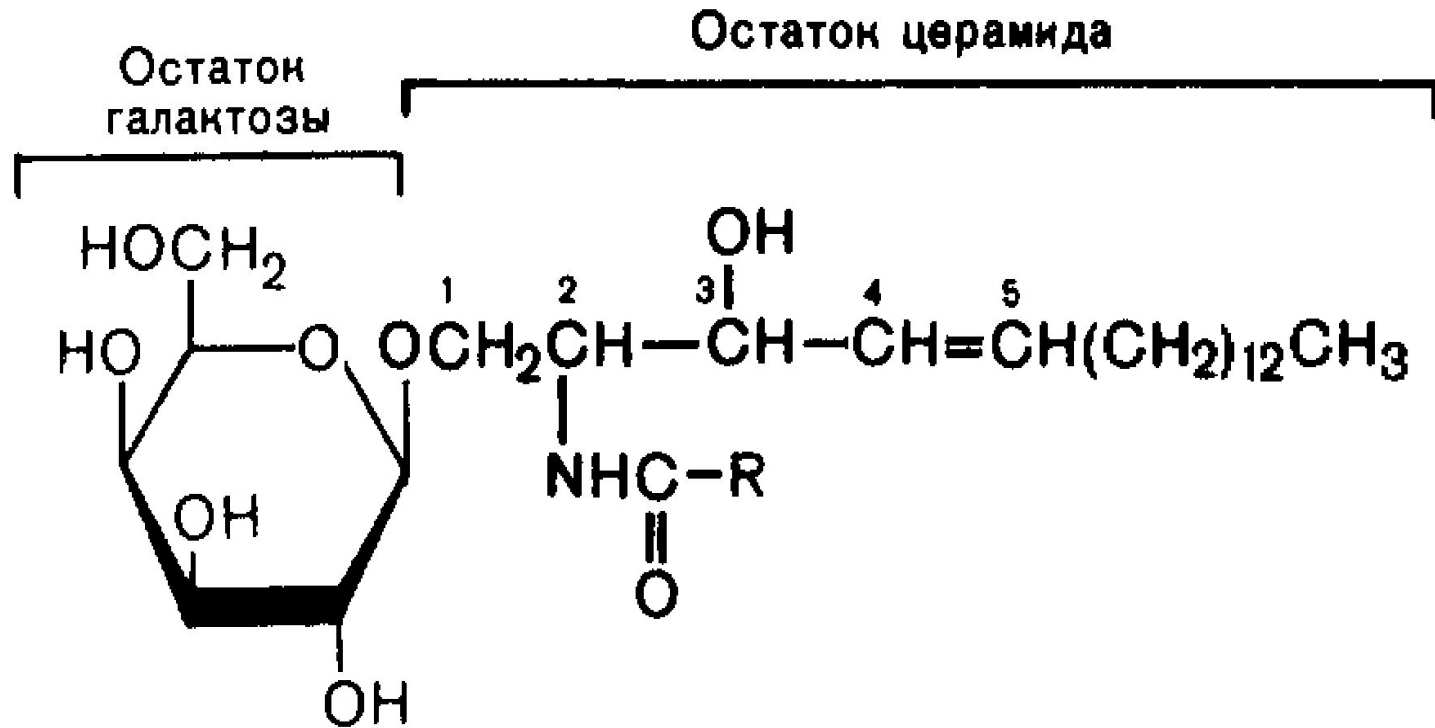
Церамид

Сфингомиелины обнаруживаются в нервной ткани.



Сфингомиелин

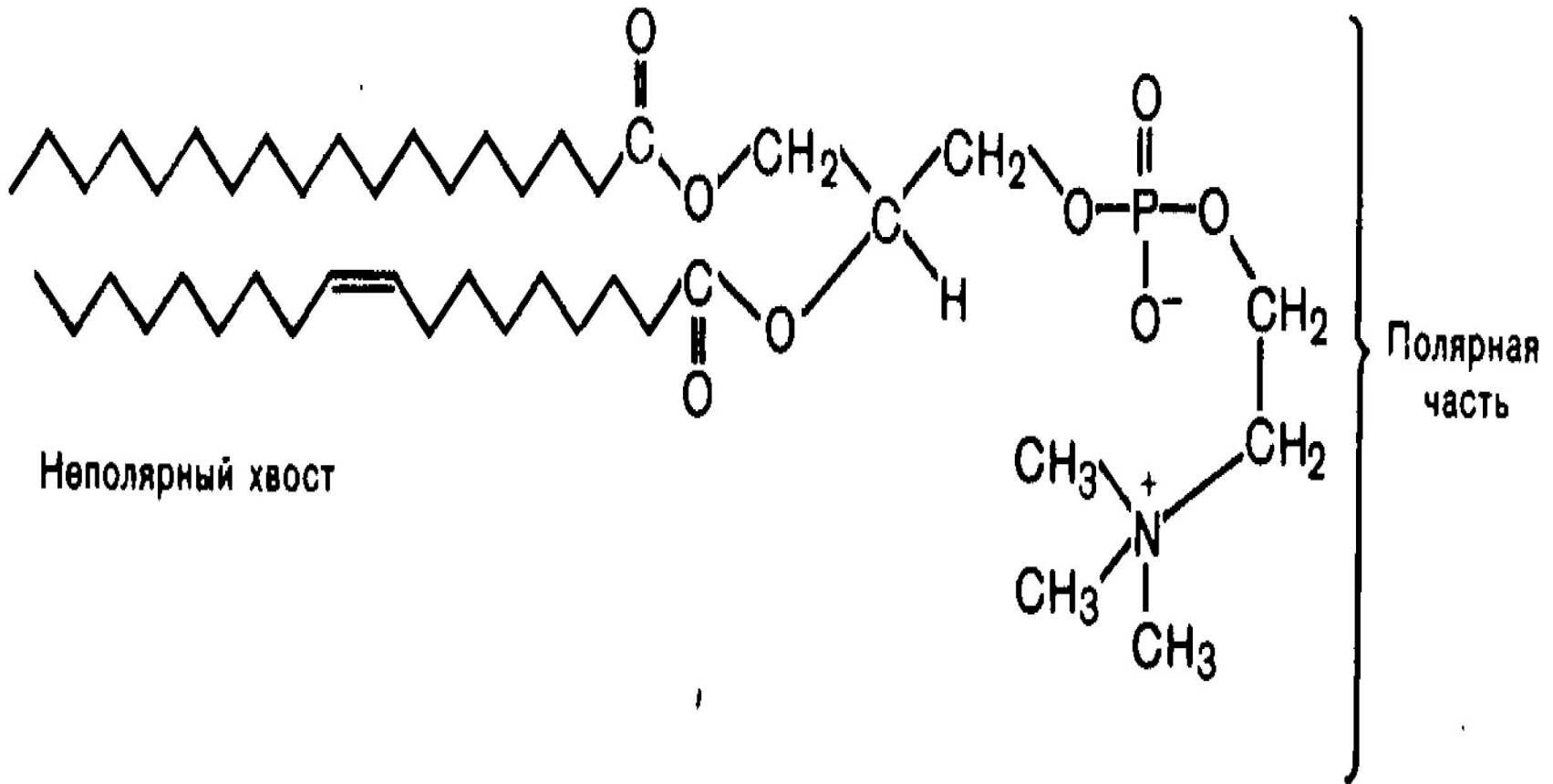
Гликолипиды включают углеводные остатки, чаще всего D-галактозу, Типичные представители гликолипидов – **цереброзиды и ганглиозиды**. **Цереброзиды** содержатся в миелиновых оболочках нервных волокон.



**Галактоцереброзид**

**Ганглиозиды** содержатся в сером веществе головного мозга. В структурном отношении они сходны с цереброзидами, вместо галактозы они содержат олигосахаридный остаток более сложной структуры.

Характерной особенностью сложных липидов является дифильность, обусловленная присутствием в структуре молекул неполярных гидрофобных и высокополярных гидрофильных группировок (катионов и анионов):



Неполярный хвост

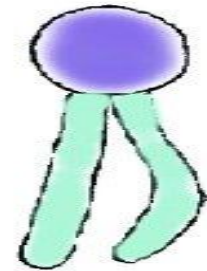
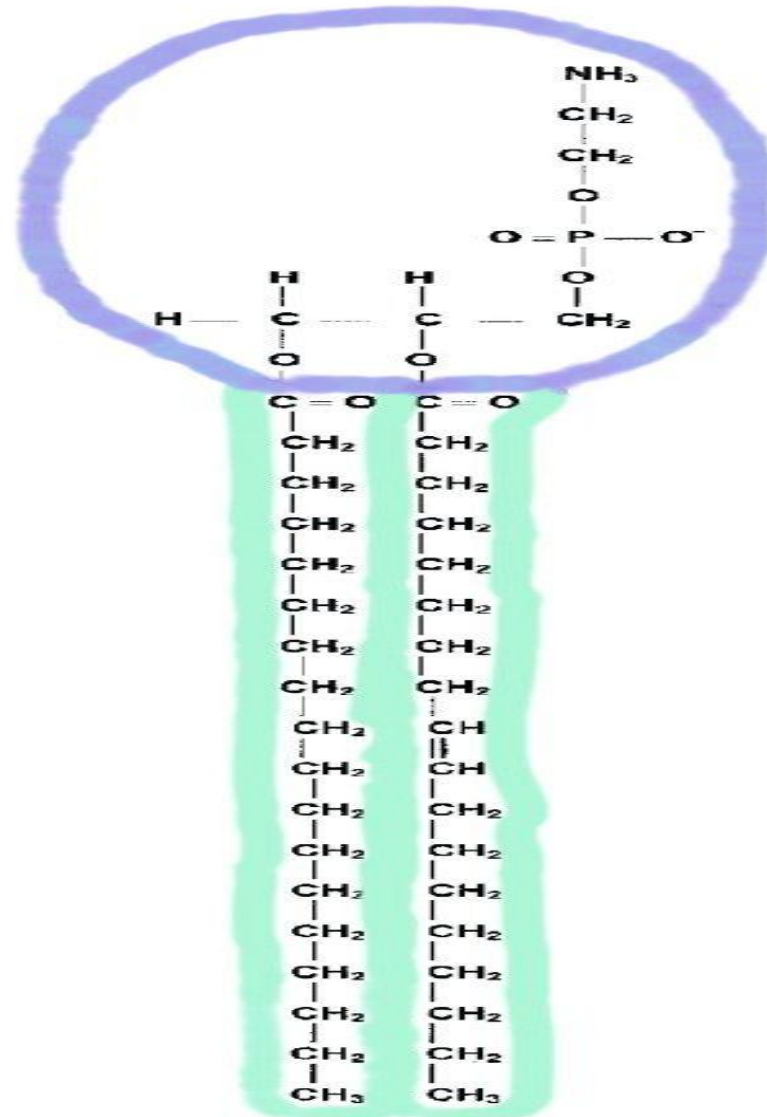
Полярная часть

Фосфатидилхолин (лецитин)



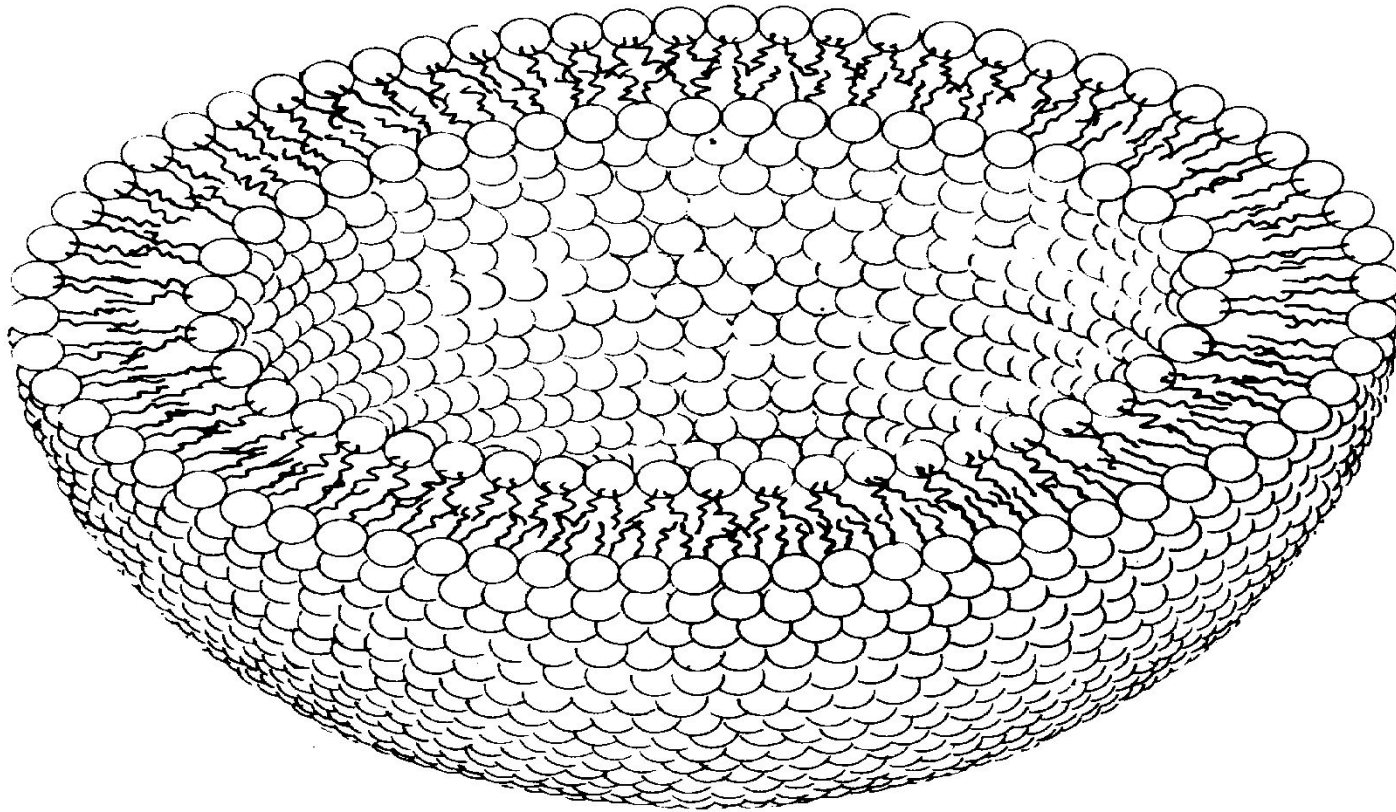
# Схематическое обозначение фосфолипидов

Гидрофильная  
часть  
(Полярная  
головка)

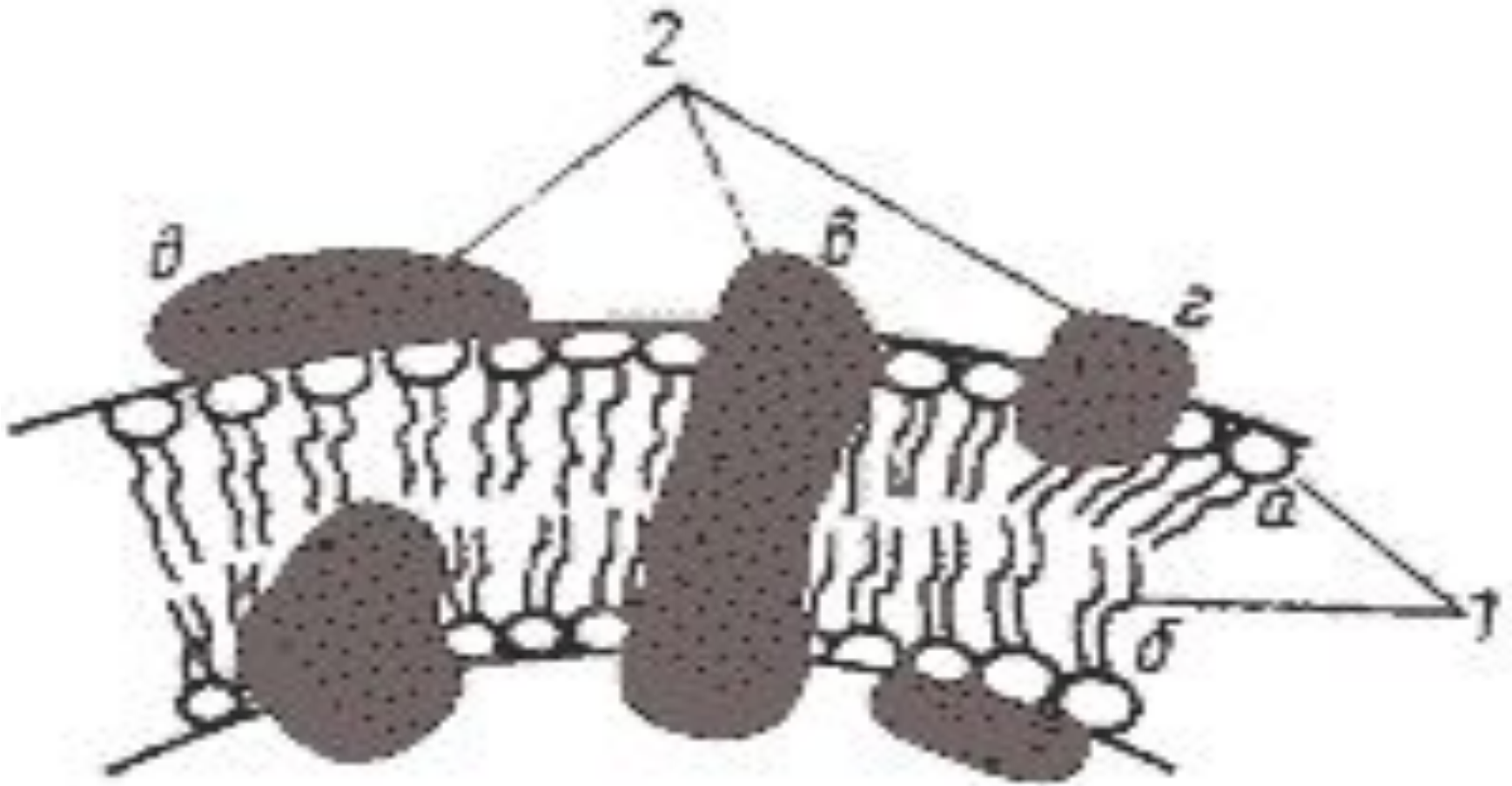


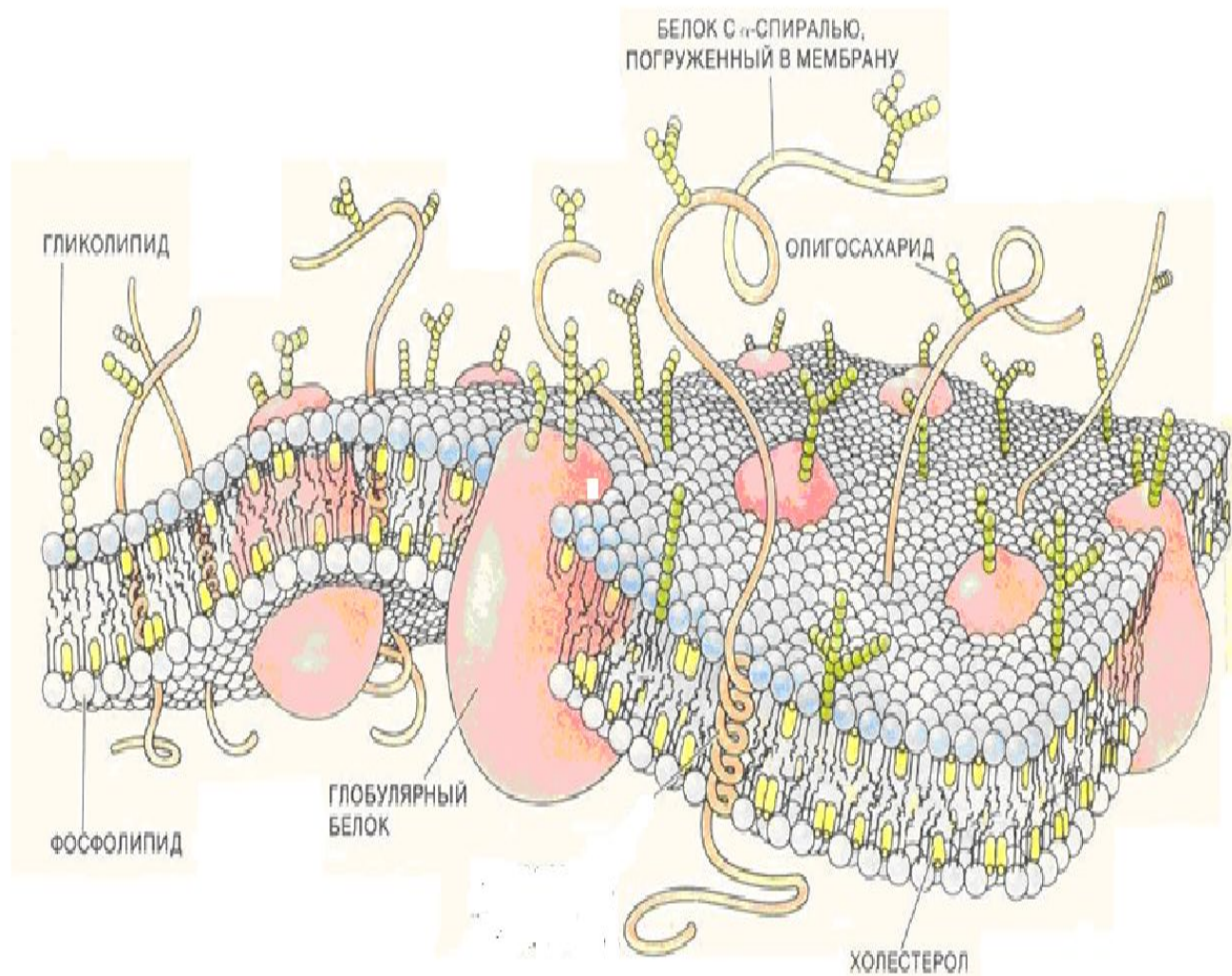
Гидрофобная  
часть  
(Неполярный  
хвост)

На поверхности раздела двух водных фаз полярные фосфолипиды самопроизвольно формируют бислои. В таких структурах углеводородные “хвосты” липидных молекул направлены внутрь от обращенных к каждой из фаз поверхностей и образуют внутренний непрерывный углеводородный слой, а располагающиеся снаружи гидрофильные “головки” оказываются погруженными в водный слой

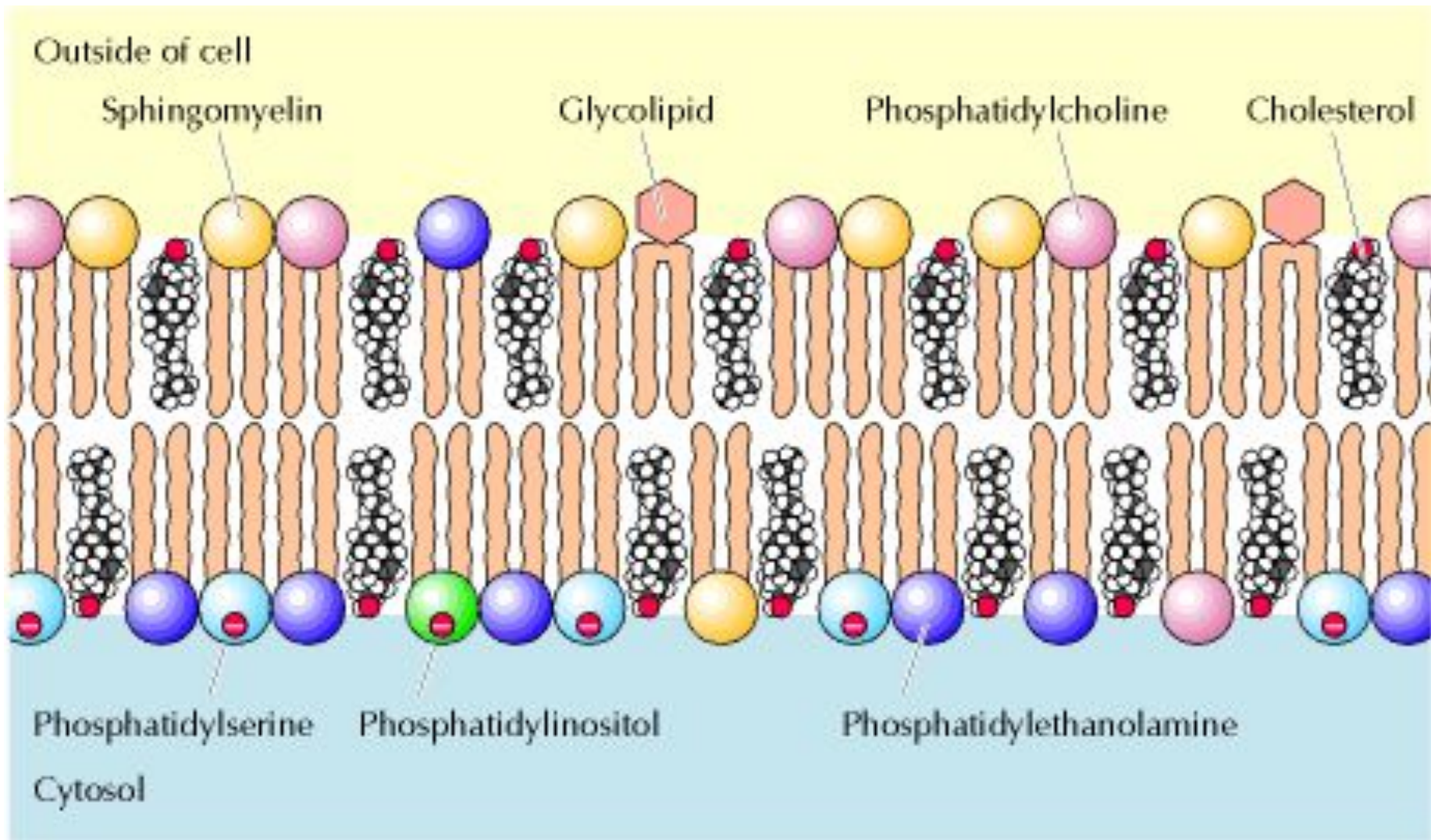


# Фрагмент структуры биологических мембран





# Липидные компоненты плазматической мембраны



Мембраны двух соседних нервных клеток (электронный микроскоп, увелич. в 400 000 раз). Каждая мембрана имеет толщину 75 А и видна в виде двух тёмных полос, разделённых более светлой полосой, толщиной 35 А. Щель между клетками достигает 150 А. Две тёмные полосы соответствуют белковому слою, а светлая полоса между ними — липидному слою.

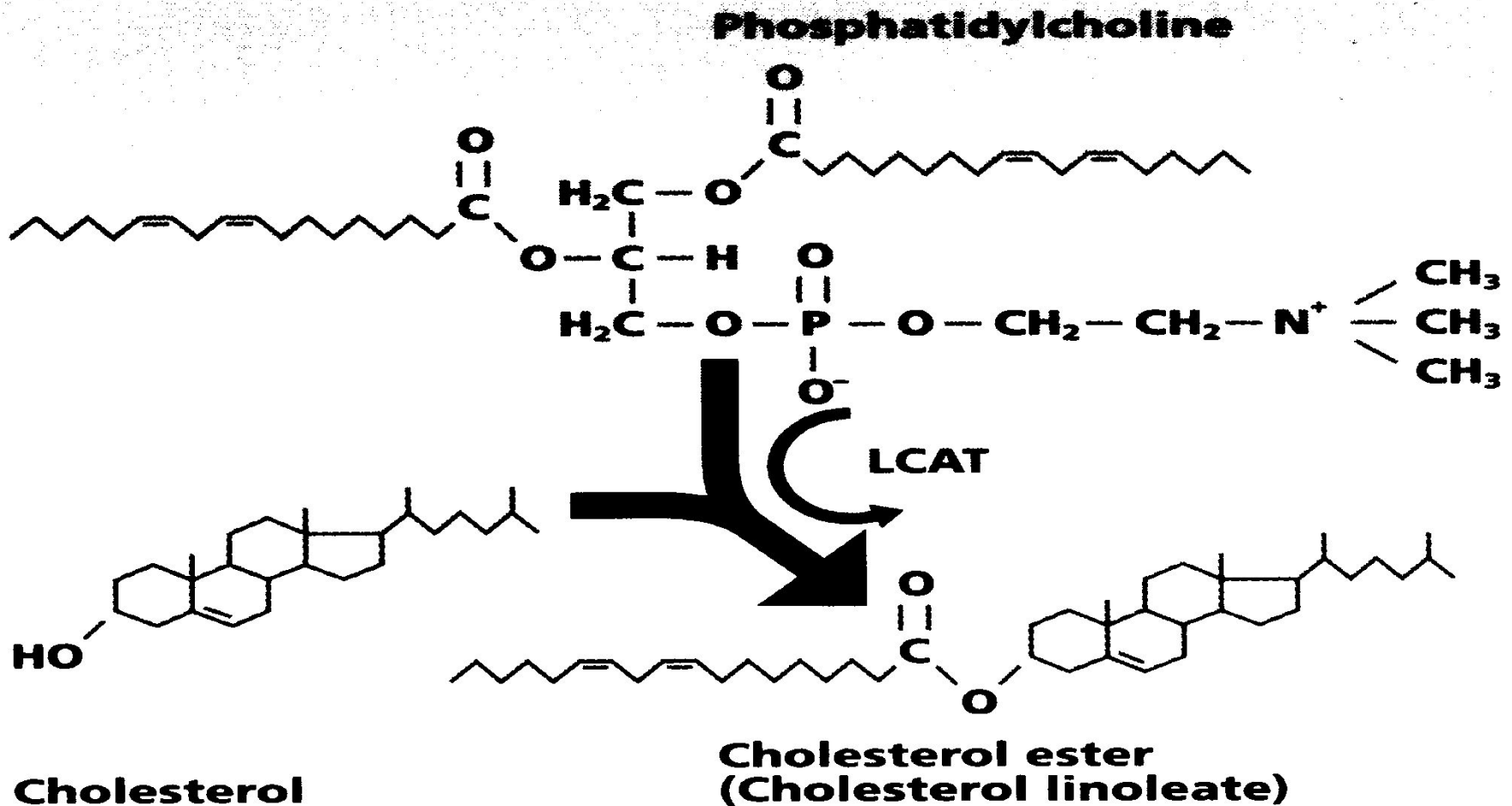


# Функциональная классификация липидов:

- Резервные липиды  
(триглицеролы - липиды депо,  
энергетический субстрат);
- Структурные липиды  
(фосфолипиды – компоненты  
клеточных мембран);
- Транспортные липиды плазмы  
крови (липопротеины).

•

**Транспортная функция.** Липиды являются переносчиками жирорастворимых витаминов группы А, D, Е, К . ПНЖК в составе фосфолипидов под влиянием фермента лецитинхолестеролацилтрансферазы (ЛХАТ) образуют с холестерином сложные эфиры, которые являются менее атерогенными и более легко удаляются их организма.

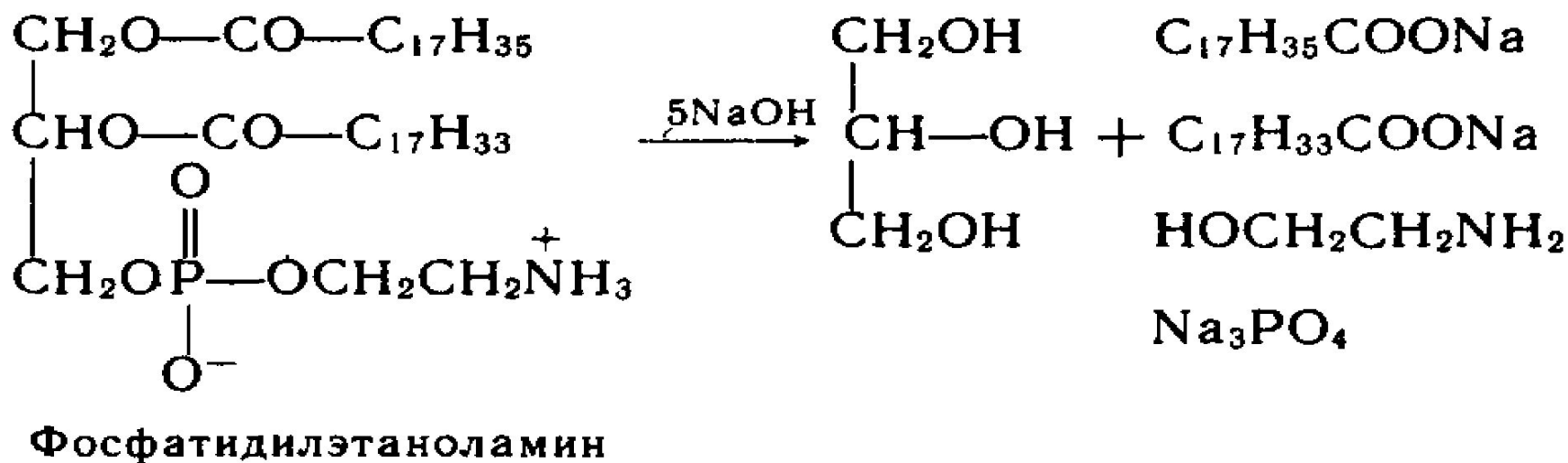
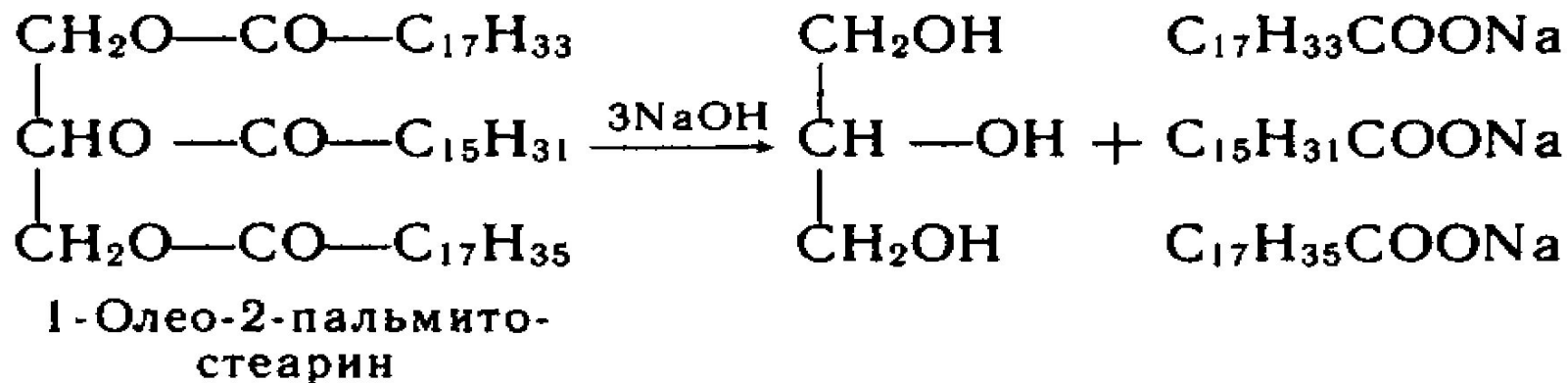




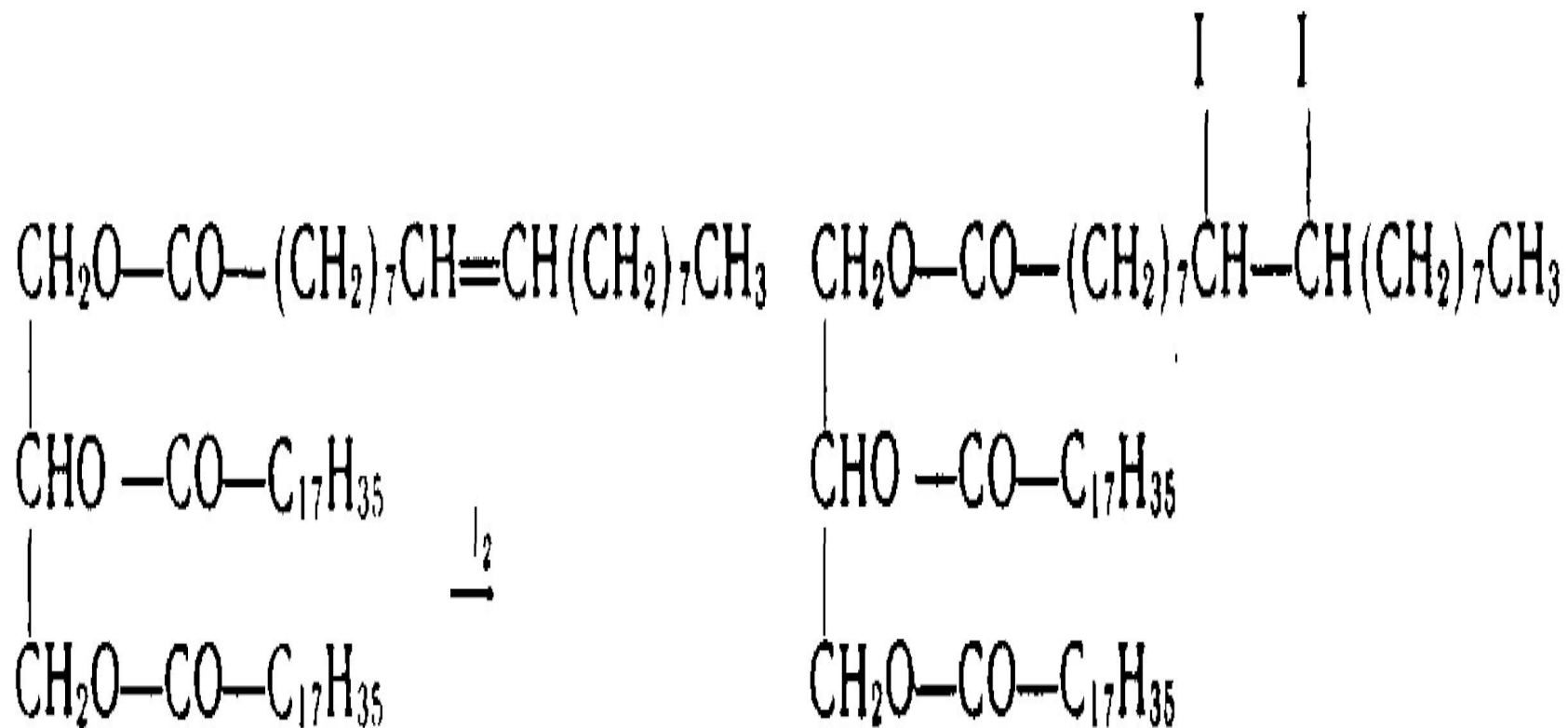
# Химические свойства омыляемых липидов

- **Реакция гидролиза** – первая стадия процесса утилизации жиров в организме, осуществляется под действием ферментов – липаз.
- . Гидролиз происходит при нагревании липидов *in vitro* в присутствии водных растворов кислот и щелочей (**реакция омыления**).

# РЕАКЦИЯ ОМЫЛЕНИЯ (гидролиза)



**Реакция присоединения** – Липиды содержащие остатки непредельных ЖК присоединяют по двойным связям водород, галогены, галогеноводороды и в кислой среде воду.

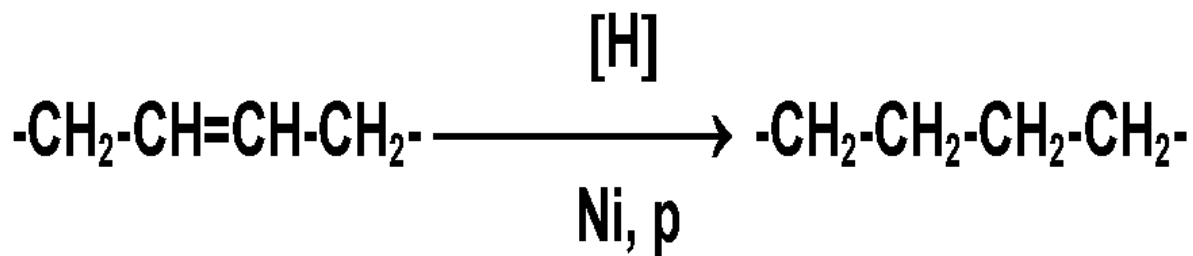
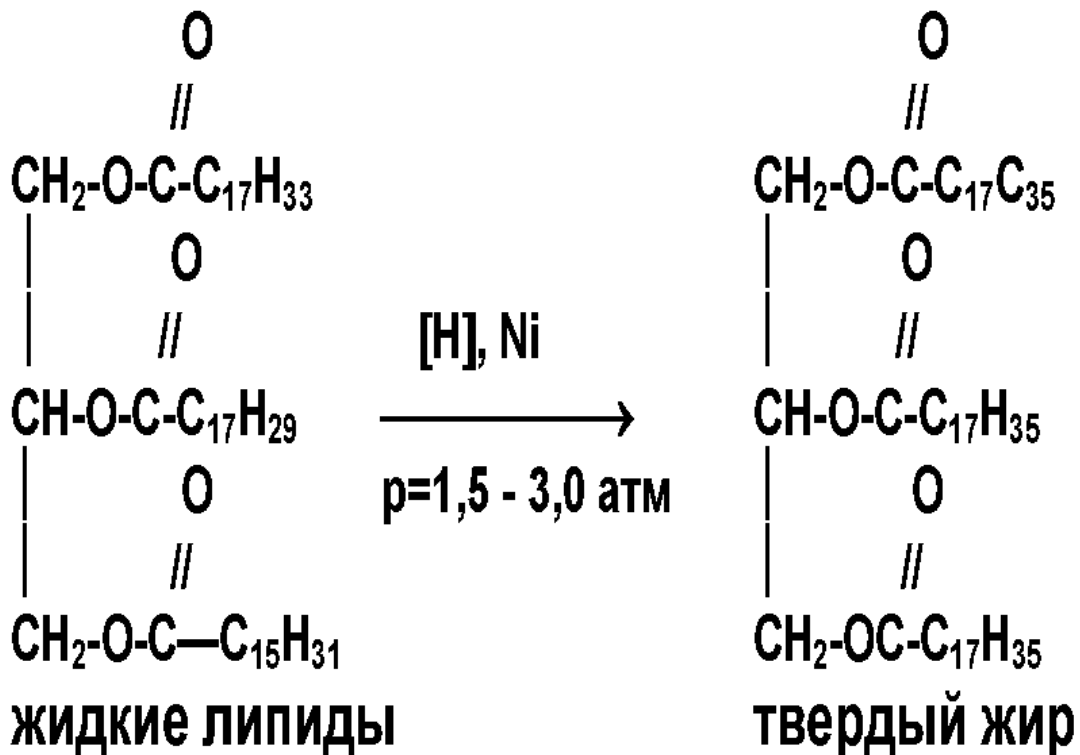


1-Олеилдистеароилглицерин

## Значения йодного числа для ряда природных масел, жиров, индивидуальных жирных кислот

№ п/п	Наименование масла	Йодное число, % J <sub>2</sub>	№ п/п	Наименование масла	Йодное число, % J <sub>2</sub>
1	Подсолнечное	189,3 - 190,6	11	Жир печени налима	111,0
2	Хлопковое	195,2	12	Жир печени трески	171,0
3	Льняное	189,6	13	Липиды пеляди	191,0
4	Рапсовое	179,0	14	Липиды нельмы	159,0
5	Оливковое	192,0	15	Липиды муксуна	123,0
6	Соевое	190,7	16	Свиной жир (лярд)	42,0
7	Пальмоядровое	200,0	17	Молочный жир	39,0
8	Кукурузное	195,9	18	Олеиновая кислота	89,9
9	Рисовое	180,0	19	Линолевая кислота	181,1
10	Масло зародышей пшеницы	184,7	20	Линоленовая кислота	273,7

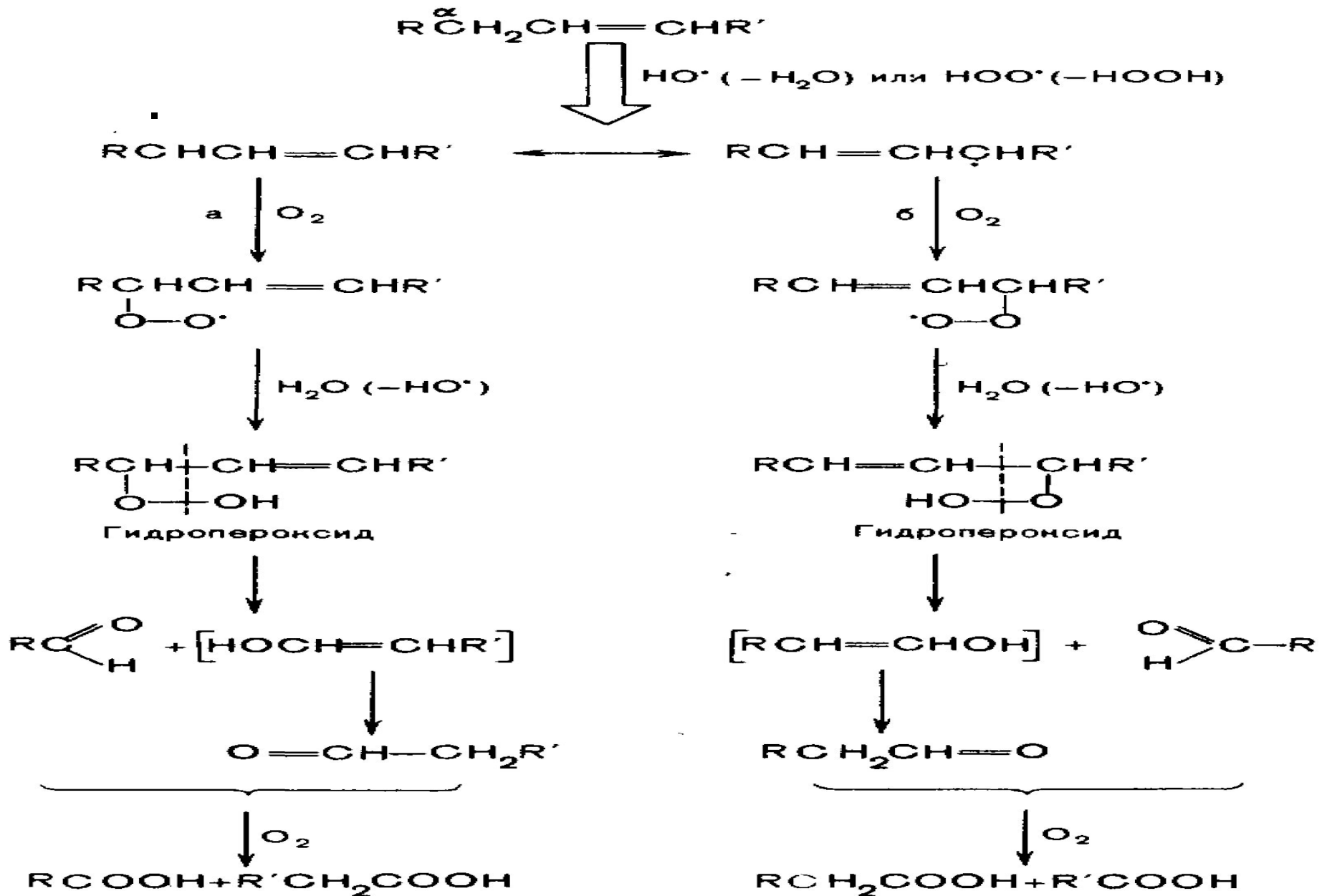
В промышленности широко применяется каталитическое гидрогенирование ненасыщенных растительных масел в результате чего последние превращаются в твердые жиры. Процесс протекает при 160 - 200°C и давлении 2 -15 атм. Маргарин - эмульсия гидрогенизованного растительного масла в молоке. При гидрогенизации часть жирных кислот изомеризуется: из цис-формы переходит в транс-форму, не имеющей биологической значимости.



## Реакции окисления

- Окисление кислородом воздуха ненасыщенных жирных кислот при хранении приводит к прогорканию и порче липидсодержащих продуктов, лекарств, косметических препаратов.
- Результатом свободнорадикального окисления липидов биологических мембран может быть появление пор, разрушение мембраны и гибель клетки, что может быть причиной различных патологий.
- Инициация реакции радикалами типа  $\text{HO}\cdot$  или  $\text{HO}_2\cdot$ , образующимися по реакции Фентона  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$

# СХЕМА ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЛИПИДОВ

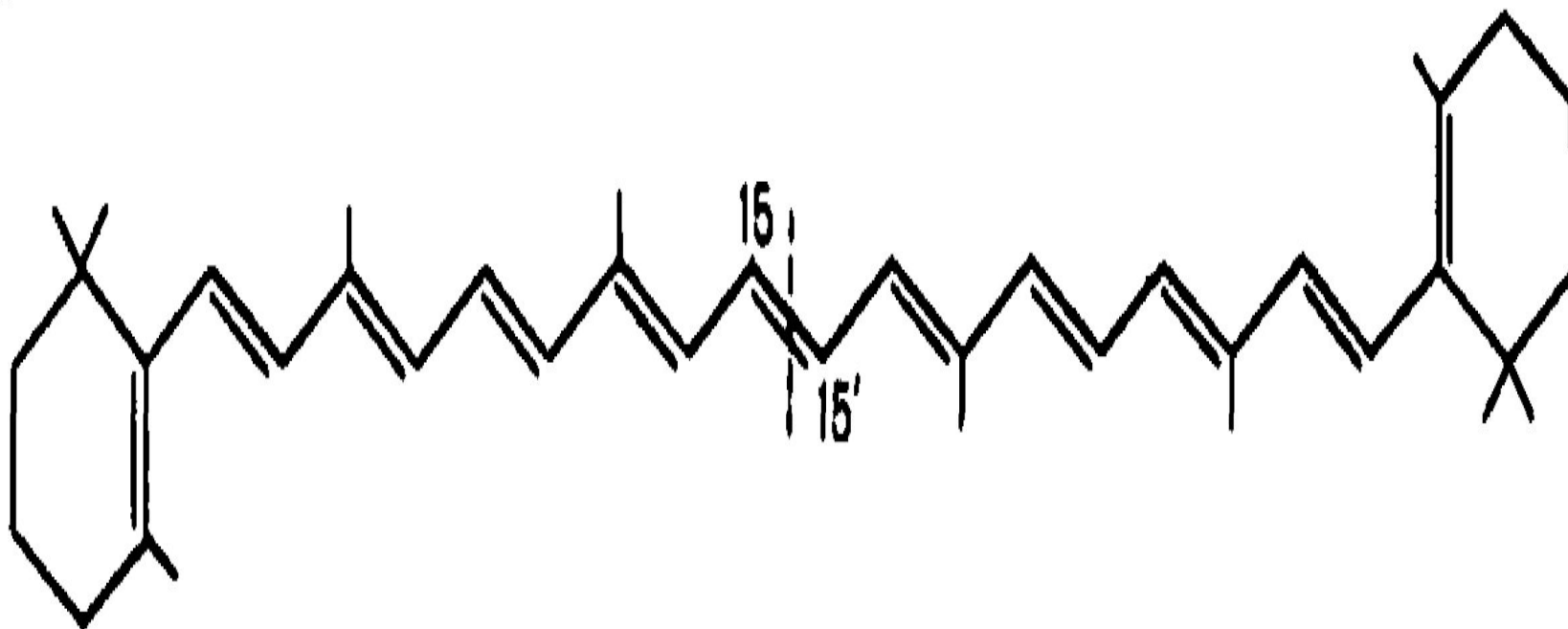


# Неомыляемые (сопутствующие) вещества

- 1. Стероиды (холестерин)
- 2. Жирорастворимые витамины (А, Е, D, К, убихинон  $Q_{10}$  ) локализованы в биологической мембране совместно с фосфолипидами.
- Многие из этих витаминов выполняют коферментную и антиоксидантную функцию.

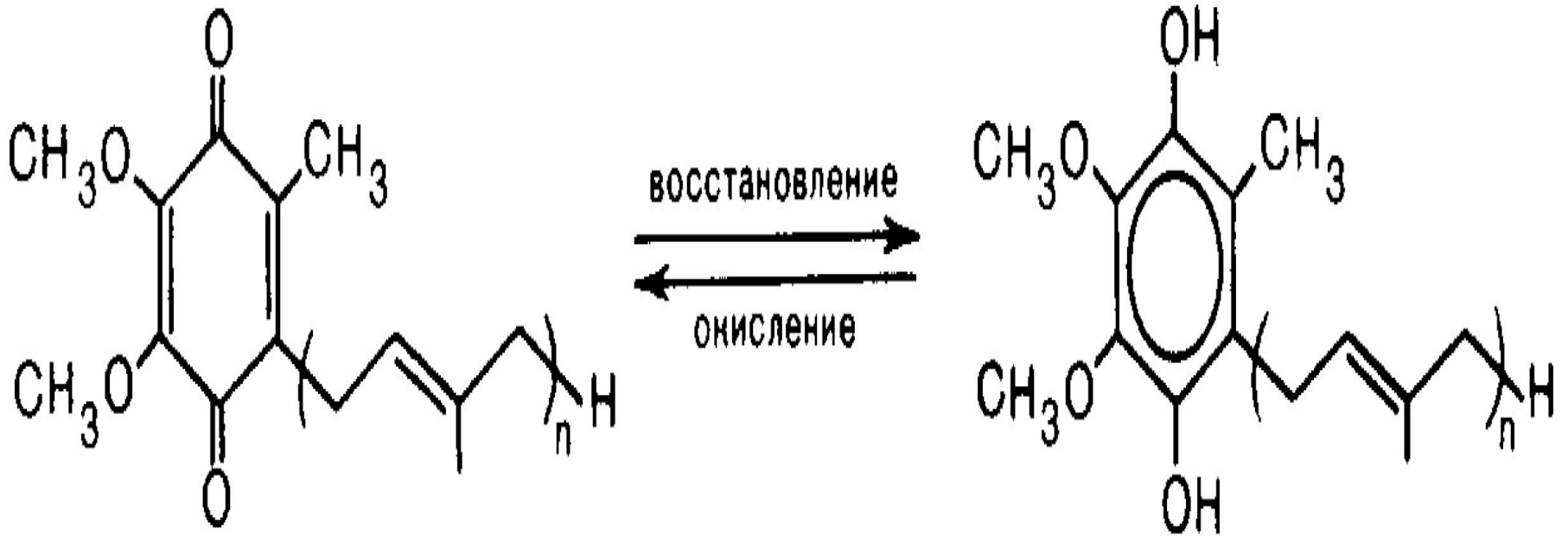


Особую группу терпенов составляют **каротиноиды** – растительные пигменты. Известно более 800 каротиноидов.  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -каротины являются предшественниками витаминов группы А.



$\beta$ -Каротин

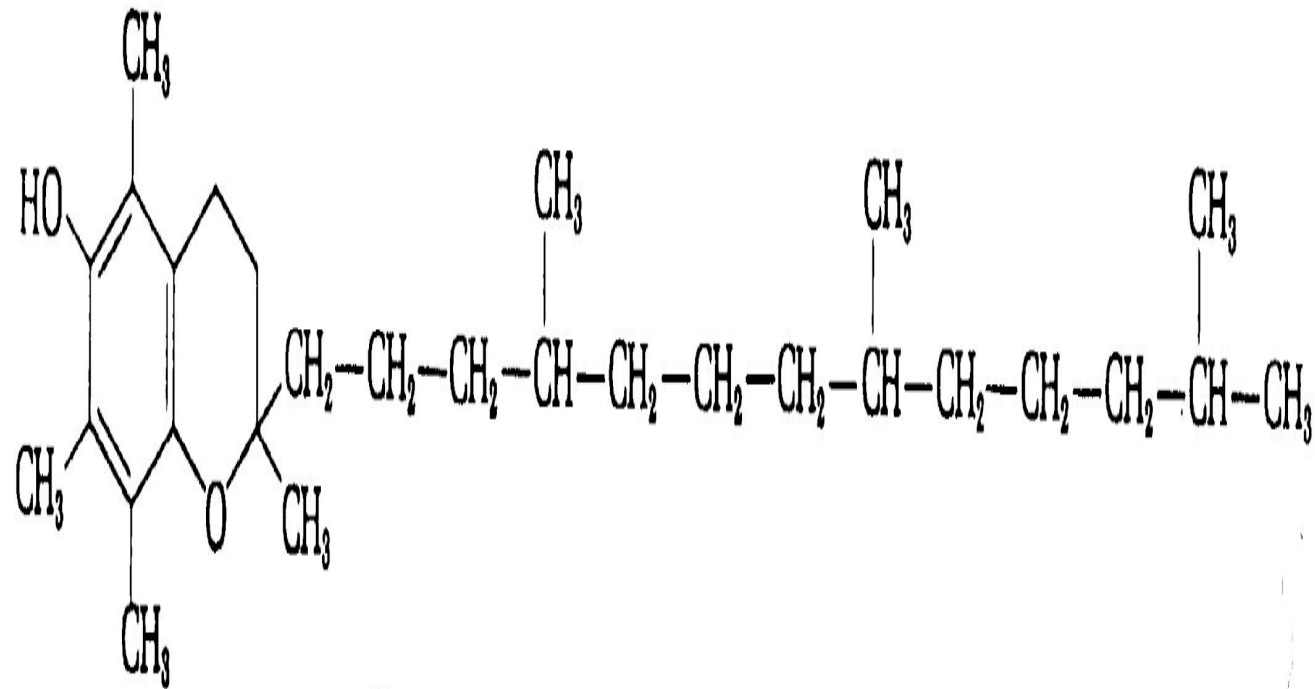
Убихинон, способен к последовательному окислению (восстановлению) и выполняет роль челночного переносчика восстановительных эквивалентов в элетронтранспортной цепи митохондрий:



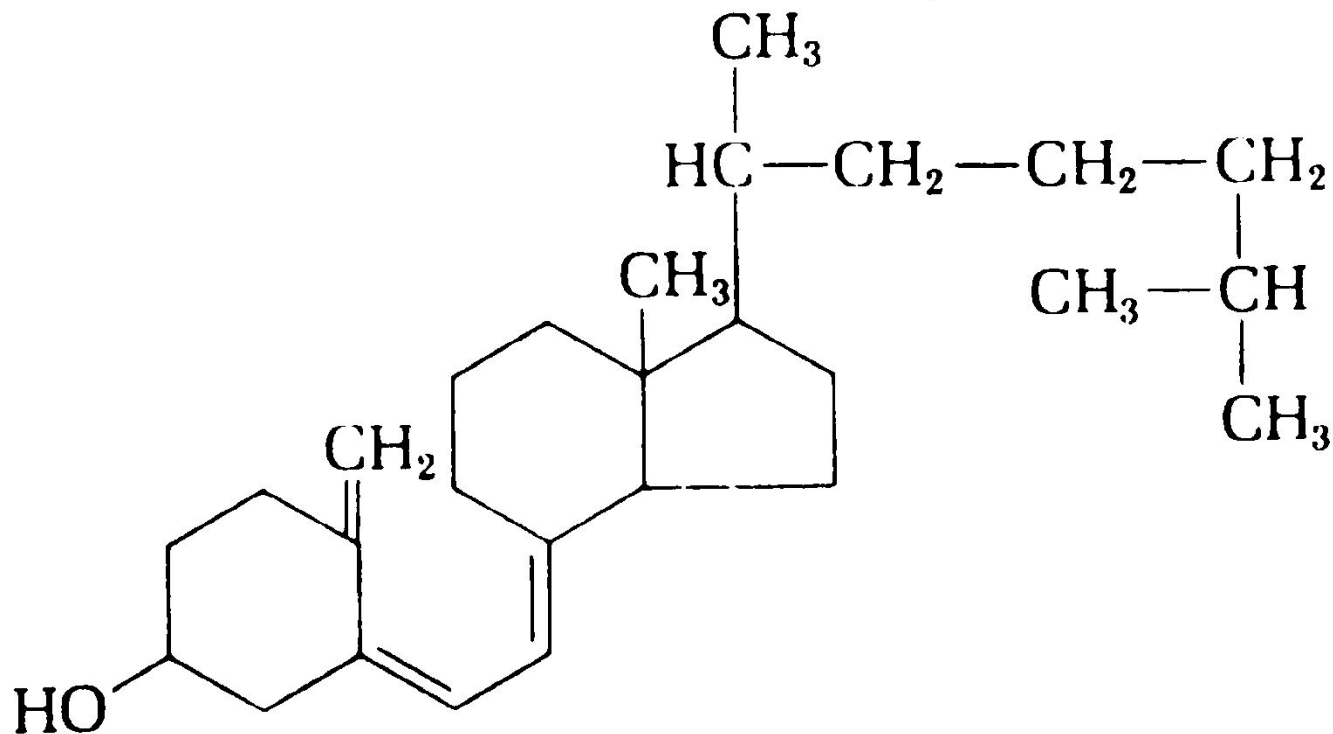
Убихиноны (кофермент Q,  $n=6-10$ )

Восстановленные убихиноны

Токоферол (витамин E) – антистерильный фактор и основной природный антиоксидант



**Витамин D<sub>2</sub> (холекальциферол).** Активный компонент гормона, регулирующего обмен кальция и фосфора



**Витамин К.** Кофермент, участвует в реакции карбоксилирования, является одним из факторов свертывания крови.

