

Тема: **ЛИПИДЫ**

Лекция № 2 для студентов 2 курса,
обучающихся
по специальности 31.05.01-Лечебное дело
к.б.н., доцент Тепляшина Елена Анатольевна

Красноярск, 2016

План лекции

1. Определение и классификация липидов.
2. Биологические свойства липидов.
2. Строение жиров.
3. Химические, физические свойства жиров.
4. Строение простых и сложных липидов.
5. Медико – биологическое значение липидов.

- **Липиды** это органические вещества гидрофобной природы, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в неполярных органических растворителях: хлороформе, эфире, ацетоне, бензоле и др.
- Большинство липидов имеют в своем составе жирные кислоты, связанные со *спиртами глицерином* или *холестерином* **сложноэфирными СВЯЗЯМИ**, с аминспиртом *сфингозином* – **амидной СВЯЗЬЮ**.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛИПИДОВ

1. СТРУКТУРНАЯ ИЛИ ПЛАСТИЧЕСКАЯ РОЛЬ – липиды входят в состав структурных компонентов клетки (фосфо- и гликолипиды), ядра, цитоплазмы, мембраны и в значительной степени определяют их свойства (в нервной ткани содержится до 25% , в клеточных мембранах до 40% жиров).

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ РОЛЬ – липиды обеспечивают 25-30% всей энергии необходимой организму (при расщеплении 1г жира образуется 38,9 кДж).

3. ЖИРЫ ЯВЛЯЮТСЯ ИСТОЧНИКОМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНДОГЕННОЙ ВОДЫ. При окислении 100 г жира выделяется 107 мл H_2O .

4. ФУНКЦИЯ ЗАПАСАНИЯ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ (жировое депо). Жиры являются своего рода «энергетическими консервами».

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛИПИДОВ II

5. ЗАЩИТНАЯ. Жиры защищают органы от повреждений (подушка около глаз, околопочечная капсула).

6. ТРАНСПОРТНАЯ ФУНКЦИЯ – переносчики жирорастворимых витаминов.

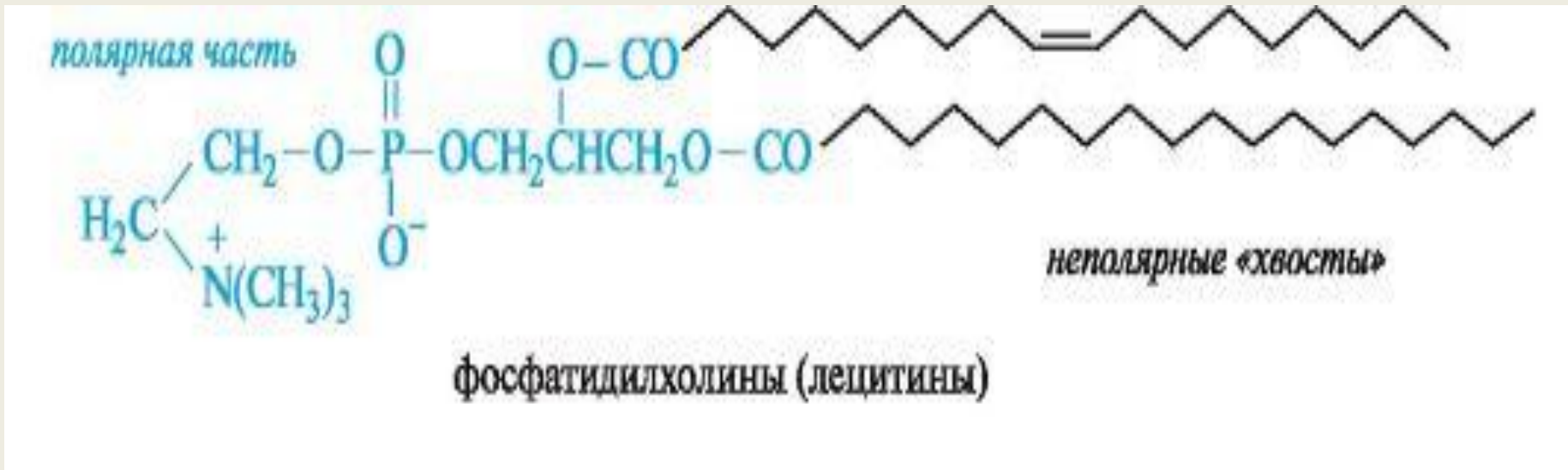
7. ТЕРМОРЕГУЛЯЦИОННАЯ. Жиры предохраняют организм от потери тепла.

8. Жиры являются ИСТОЧНИКОМ СИНТЕЗА СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ.

9. Участвуют в СИНТЕЗЕ ТРОМБОПЛАСТИНА и МИЕЛИНА НЕРВНОЙ ТКАНИ, ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ, ПРОСТАГЛАНДИНОВ и ВИТАМИНА D.

10. Некоторые мужские половые стероидные гормоны в жировой ткани преобразуется в женские гормоны, что является основой косвенного участия жировой ткани в **ГУМОРАЛЬНОЙ РЕГУЛЯЦИИ** функций организма.

Физико-химические свойства жиров



Находясь на поверхности раздела полярной и неполярной фаз липиды проявляют свойства **эмульгаторов**. В составе биомембран они также обуславливают **высокое электрическое сопротивление** и **селективную проницаемость** бислоя.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЛИПИДОВ

Липиды делят на *простые* (двухкомпонентные), если продуктами их гидролиза являются спирты и карбоновые кислоты, и *сложные* (многокомпонентные), когда в результате их гидролиза кроме этого образуются и другие вещества, например фосфорная кислота и углеводы.



ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЛИПИДОВ

- По химической классификации выделяют две категории липидов – **омыляемые** (вещества содержащие сложноэфирную связь – *воска, триацилглицерины, фосфолипиды* и др.) и **неомыляемые** (*стероиды, терпены*).

Структурные компоненты липидов

Все группы липидов имеют **два** обязательных структурных компонента - **высшие карбоновые кислоты** и **спирты**.

Многие высшие карбоновые кислоты были впервые выделены из жиров, поэтому они получили название **жирных**.

Общая формула жирных кислот имеет вид: $R-COOH$, где **R** – углеводородный радикал

Общие структурные признаки жирных кислот:

- являются монокарбоновыми;
- содержат неразветвленную углеродную цепь;
- включают четное число атомов углерода в цепи;
- имеют цис-конфигурацию двойных связей (если они присутствуют).

СТРУКТУРА, СОСТАВ И СВОЙСТВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Жирные кислоты представляют собой неразветвленную углеводородную цепь, на одном конце которой находится **карбоксильная группа**, а на другом – **метильная группа** (омега – С-атом).

Большинство жирных кислот содержат четное число атомов С – от 16 до 20.

Биологически важные жирные кислоты могут быть **насыщенными** и **ненасыщенными**.

Насыщенные жирные кислоты

Жирные кислоты, не содержащие двойных связей, называют *насыщенными*.

Насыщенные жирные кислоты имеют общую формулу $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, в которой n может изменяться от 2 до 20 и несколько выше.

Основными среди насыщенных жирных кислот (до 30-35%) являются:

- масляная кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- пальмитиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
- стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (8-12%).

ОСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Название кислоты		Число атомов углерода	Формула	Т. пл., °C
тривиальное	систематическое			
Масляная	Бутановая	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-8
Капроновая	Гексановая	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-2
Каприловая	Октановая	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16
Каприновая	Декановая	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31,5
Лауриновая	Додекановая	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44
Миристиновая	Тетрадекановая	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	54
Пальмитиновая	Гексадекановая	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	64
Стеариновая	Октадекановая	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70
Арахидиновая	Эйкозановая	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	78,5

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Жирные кислоты, содержащие одну или несколько двойных связей, соответственно называют *моно-* или *полиненасыщенными*.

К ним относятся:

- олеиновая кислота (C 18:1) (одна двойная связь),
- линолевая кислота (C 18:2) (две двойные связи),
- линоленовая кислота (C 18:3) (три двойные связи),
- арахидоновая кислота (C 20:4) (четыре двойные связи).

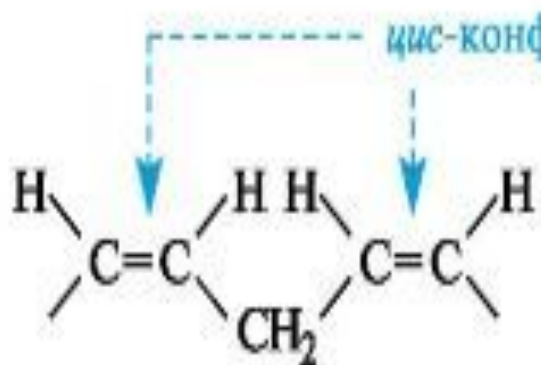
Одной из наиболее распространенных кислот в живой природе является

олеиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

Она содержится в оливковом масле, от которого и произошло ее название, а также в свином жире. Двойная связь в олеиновой кислоте имеет *цис-конфигурацию*.

Цис-конфигурация

- В природных кислотах число атомов углерода колеблется от 4 до 22, но чаще встречаются кислоты с 16 или 18 атомами углерода. Ненасыщенные кислоты содержат одну или несколько двойных связей, имеющих цис-конфигурацию. Ближайшая к карбоксильной группе двойная связь обычно расположена между атомами C-9 и C-10. Если двойных связей несколько, то они отделены друг от друга метиленовой группой CH_2 .



Семейства омега-3, омега-6, омега-9

По положению **первой двойной связи** от метильного углерода полиненасыщенные жирные кислоты делятся на семейства **омега-3** и **омега-6**.

Линолевая кислота и ненасыщенные кислоты с иным числом атомов углерода, но с расположением двойных связей также у третьего атома углерода, считая от метильной группы, составляют **семейство омега-3** высших жирных кислот.

Другие типы кислот образуют аналогичные семейства линолевой (**омега-6**) и олеиновой (**омега-9**) кислот.

Витамин F - это комплекс *полиненасыщенных жирных кислот омега-3 и омега-6, которые объединяют в себе линолевую, линоленовую, арахидоновую, эйкозапентаеновую и докозагексаеновую кислоты.*

Номенклатура ненасыщенных высших жирных кислот

В настоящее время применяется **собственная номенклатура** ненасыщенных высших жирных кислот. В ней концевой атом углерода, независимо от длины цепи, обозначается **последней буквой греческого алфавита ω (омега)**. Отсчет положения двойных связей производится не как обычно от карбоксильной группы, а от **метильной группы**.

Так, линоленовая кислота обозначается как 18:3 ω -3 (омега-3).



ОСНОВНЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

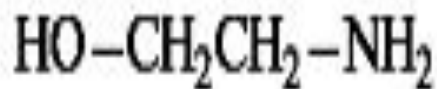
Число атомов С	Тривиальное название	Систематическое название, включая местонахождение двойных связей	Химическая формула соединения
Моноеновые кислоты			
16	Пальмитиновая	9-гексадеценовая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
18	Олеиновая	9-октадеценовая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
22	Эруковая	13-докозеновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$
Диеновые кислоты			
18	Линолевая	9,12-октадекадиеновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Триеновые кислоты			
18	Линоленовая	9,12,15-октадекатриеновая	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Незаменимые жирные кислоты

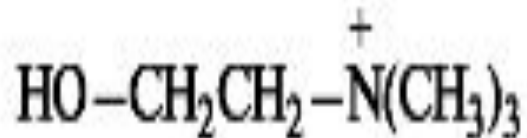
- Большинство жирных кислот синтезируется в организме человека, однако полиненасыщенные (линолевая и линоленовая «Витамин F») не синтезируются и должны поступать с пищей. Эти жирные кислоты называют *незаменимыми* или *эссенциальными*.
- В организме они не синтезируются и должны поступать с пищей в количестве около **5 г** в день. В природе эти кислоты содержатся в основном в растительных маслах.
- *Эссенциальные жирные кислоты* способствуют нормализации липидного профиля плазмы крови. **Линетол**, представляющий собой смесь этиловых эфиров высших жирных ненасыщенных кислот, используется в качестве гипо-липидемического лекарственного средства растительного происхождения.

СПИРТЫ В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНЫХ ЛИПИДОВ

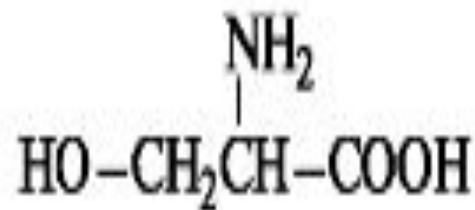
- В состав липидов могут входить:
- **высшие одноатомные спирты** (цетиловый $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ и меллисиловый $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{OH}$ спирты, входящие в состав восков);
- **многоатомные спирты** (трехатомный спирт глицерин, двухатомный спирт этиленгликоль, миоинозит);
- **аминоспирты** (2-аминоэтанол (или коламин), холин.



коламин



холин



серин

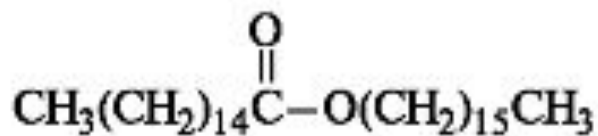
СФИНГОЗИН

- **Сфингозин** - ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминоспирт. Двойная связь в сфингозине имеет *транс*-конфигурацию, а асимметрические атомы С-2 и С-3 - D-конфигурацию.

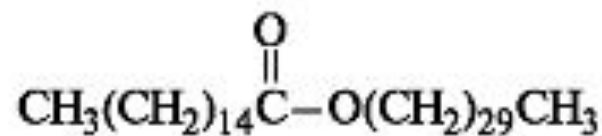


ПРОСТЫЕ ЛИПИДЫ. ВОСКИ.

- **Воски** - сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов.
- Воски образуют защитную смазку на коже человека и животных и предохраняют растения от высыхания. Они применяются в фармацевтической и парфюмерной промышленности при изготовлении кремов и мазей.
- Примером является **цетиловый эфир пальмитиновой кислоты** и **мелиссиловый эфир пальмитиновой кислоты** - компонент пчелиного воска.



цетиловый эфир пальмитиновой кислоты
(цетилпальмитат)



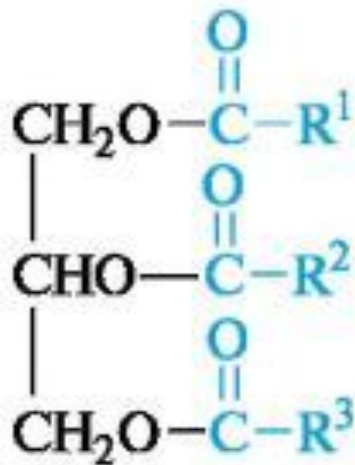
мелиссиловый эфир пальмитиновой кислоты
(мелисилпальмитат)

Триацилглицерины, или жиры

Триацилглицерины (жиры и жирные масла природного происхождения) представляют собой сложные эфиры, образованные **глицерином** и **жирными кислотами**.

В организме человека триацилглицерины играют роль структурного компонента клеток или запасного вещества («жировое депо»).

ОБЩАЯ СТРУКТУРА ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ



ацильные остатки высших жирных кислот

СОСТАВ ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

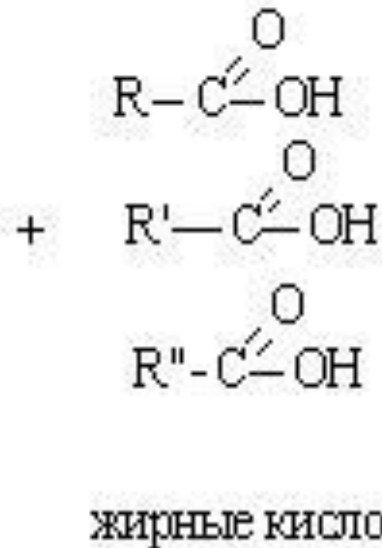
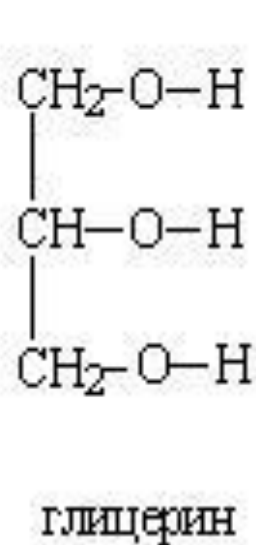
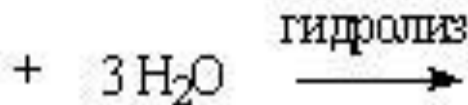
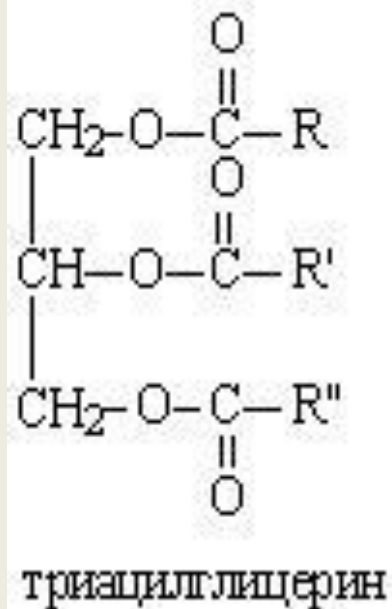
- В состав триацилглицерина могут входить остатки как одной и той же кислоты – такие жиры называются **простыми**, – так и разных (**смешанные жиры**).
- Триацилглицерины неполярны и вследствие этого практически нерастворимы в воде. Основная функция триацилглицеринов – **запасание энергии**. Триацилглицерины накапливаются в жировой ткани, которая, кроме депонирования жира, выполняет термоизолирующую функцию и защищает органы от механических повреждений.

Бурый или «коричневый» жир

- **Бурый жир** (второе название – «коричневый» жир) ученые изучали на протяжении нескольких лет. Бурый жир – термогенерирующий тип жира, который вместо того, чтобы накапливать энергию, наоборот, сжигает ее. Такая способность бурого жира имеет большое значение для нормализации веса.
- У новорожденного достаточный запас бурого жира, который помогает его телу согреться. По мере взросления большая часть его запаса в организме теряется. Бурый жир расположен в области шеи вокруг кровеносных сосудов (помогает согреть кровь).
- Бурый жир является **источником эндогенной воды**.

Гидролиз триацилглицеринов

При гидролизе триацилглицеринов образуются глицерин и жирные кислоты:



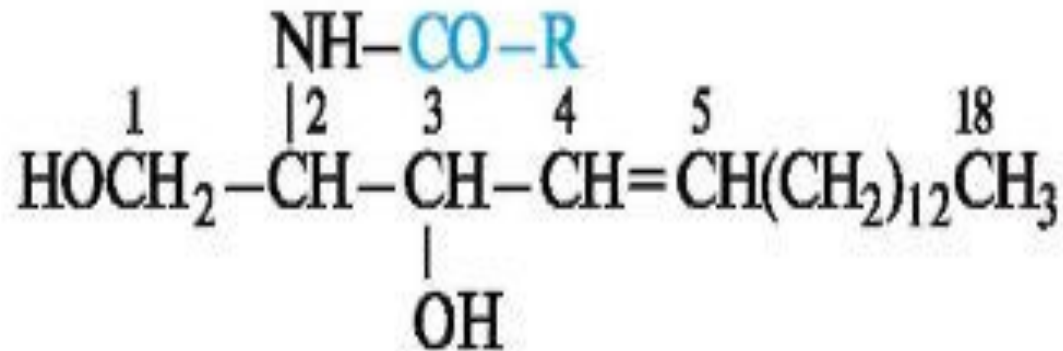
Процесс омыления жиров

- Триацилглицерины, в состав которых входят жирные кислоты с короткими цепями либо с высокой степенью ненасыщенности, как правило, имеют более **низкие температуры плавления**. Поэтому при комнатной температуре они находятся в виде масел. Это свойственно триацилглицеринам растительного происхождения, которые содержат большую долю ненасыщенных кислот.
- **Процесс омыления** или гидролиз сложного эфира с образованием спирта и кислоты.
- Животные жиры характеризуются высоким содержанием насыщенных жирных кислот и являются **твердыми**.

ЦЕРАМИДЫ

Церамиды - это N-ацилированные производные спирта сфингозина. Церамиды в незначительных количествах присутствуют в тканях растений и животных. Чаще церамиды входят в состав сложных липидов - сфингомиелинов, цереброзидов, ганглиозидов.

ОБЩАЯ СТРУКТУРА ЦЕРАМИДОВ



RCO – ацильный остаток высших жирных кислот

СЛОЖНЫЕ ЛИПИДЫ. ФОСФОЛИПИДЫ

- **Фосфолипиды** содержат гидрофобную и гидрофильную области и поэтому обладают **амфифильными свойствами**, т.е. они способны растворяться в неполярных растворителях и образовывать стойкие эмульсии с водой.
- Фосфолипиды в зависимости от наличия в их составе спиртов глицерина и сфингозина делятся на **глицерофосфолипиды** и **сфингофосфолипиды**.

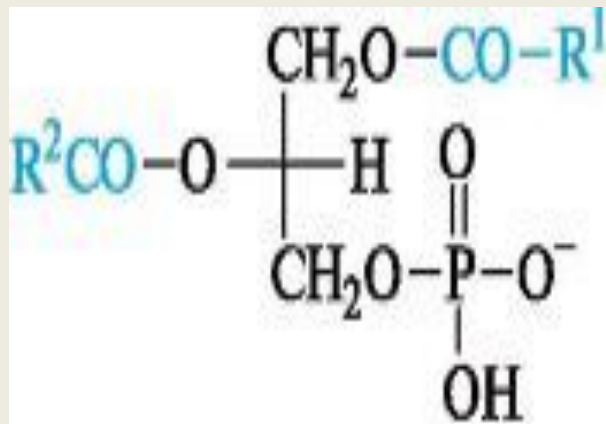
Классификация фосфолипидов

В группу фосфолипидов входят вещества, отщепляющие при гидролизе фосфорную кислоту, например глицерофосфолипиды и некоторые сфинголипиды. В целом фосфолипидам свойственно достаточно высокое содержание ненасыщенных кислот.



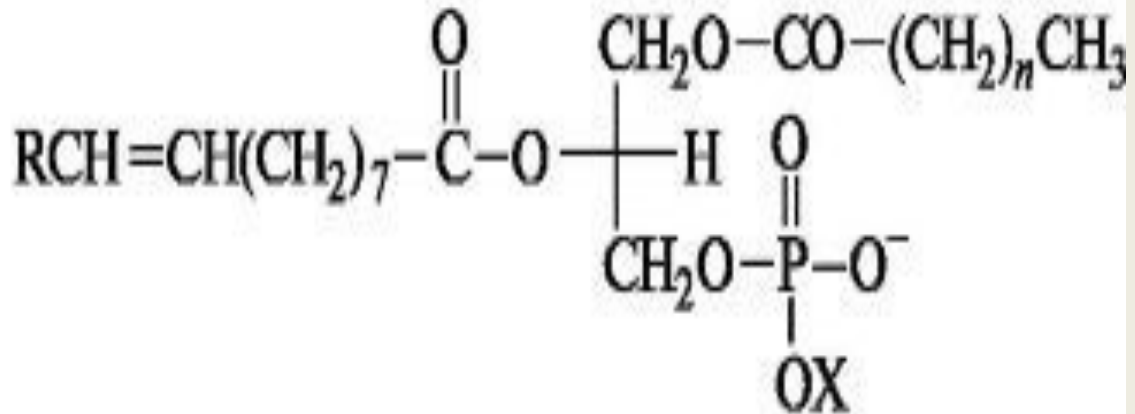
Глицерофосфолипиды

В основе строения молекулы глицерофосфолипидов лежит *фосфатидная кислота*, образованная глицерином, двумя жирными и фосфорной кислотами. Глицерофосфолипиды являются **главными липидными компонентами клеточных мембран**.



L-фосфатидовые кислоты

R^1CO , R^2CO – остатки высших
жирных кислот



общая структура фосфатидов

Примеры фосфатидов

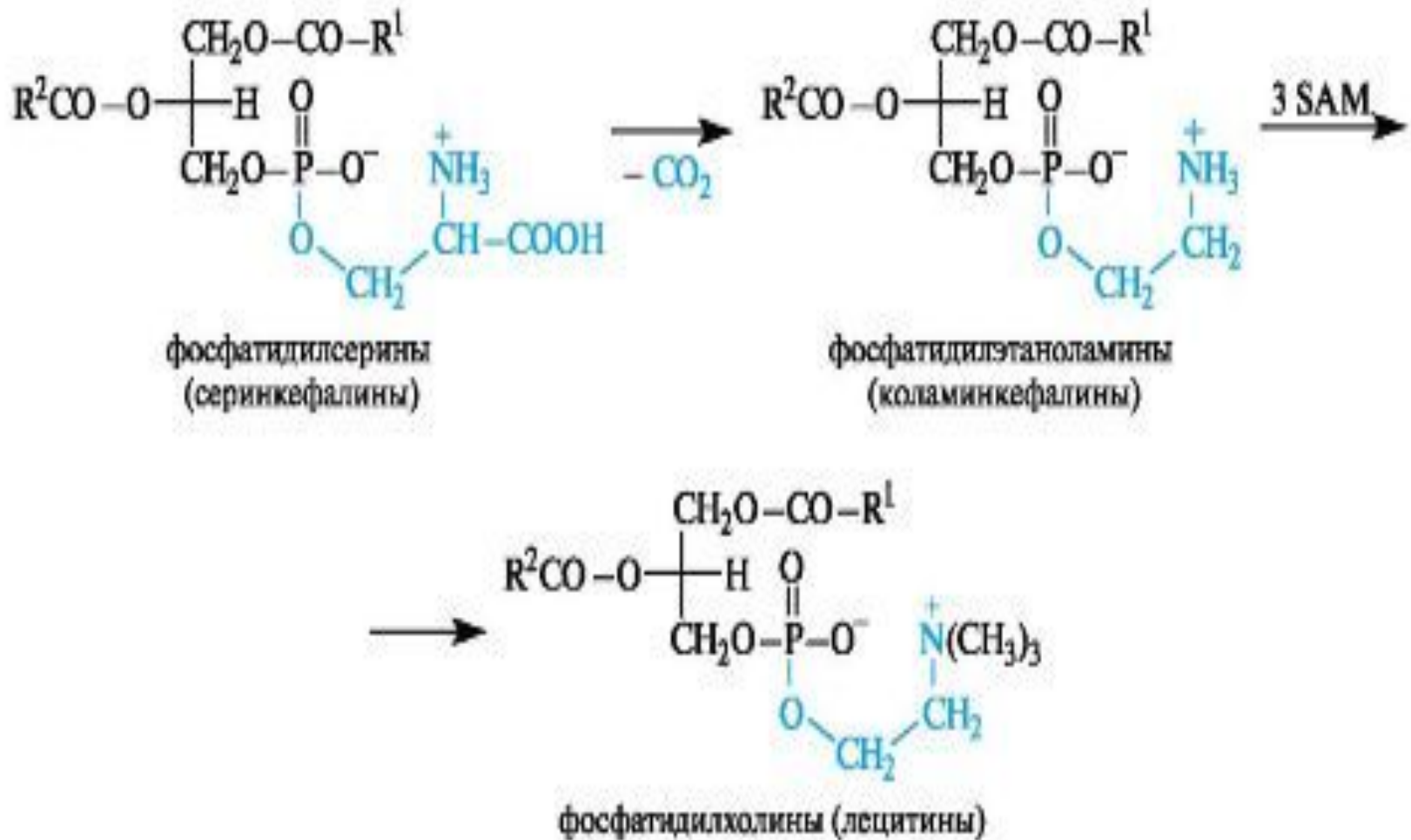
Примерами фосфатидов могут служить соединения, в составе которых фосфатидовые кислоты *этерифицированы* по фосфатному гидроксилу соответствующими спиртами:

фосфатидилсерины (этерифицирующий компонент – серин);

фосфатидилэтаноламины (этерифицирующий компонент этаноламином);

фосфатидилхолины (этерифицирующий компонент – холин).

Взаимосвязь этерифицирующих компонентов фосфатидов

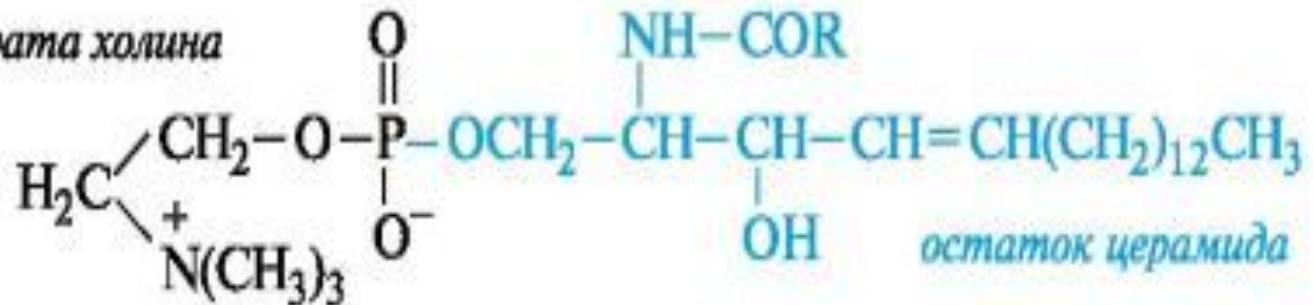


СФИНГОЛИПИДЫ

- Сфинголипиды представляют собой структурные аналоги глицерофосфолипидов, в которых вместо глицерина используется **сфингозин** (ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминспирт). Важную группу сфинголипидов составляют **сфингомиелины**, впервые обнаруженные в нервной ткани. В сфингомиелинах гидроксильная группа у С-1 церамида этерифицирована, фосфатом холина (реже фосфатом коламина), поэтому их можно отнести и к фосфолипидам.

ОБЩАЯ СТРУКТУРА СФИНГОМИЕЛИНОВ

остаток фосфата холина



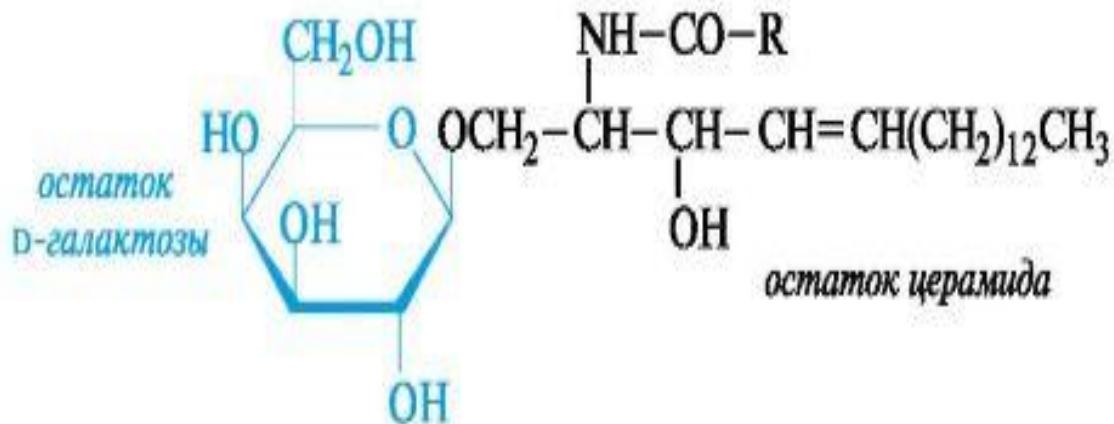
остаток церамида

RCO – остаток высшей жирной кислоты

ГЛИКОЛИПИДЫ

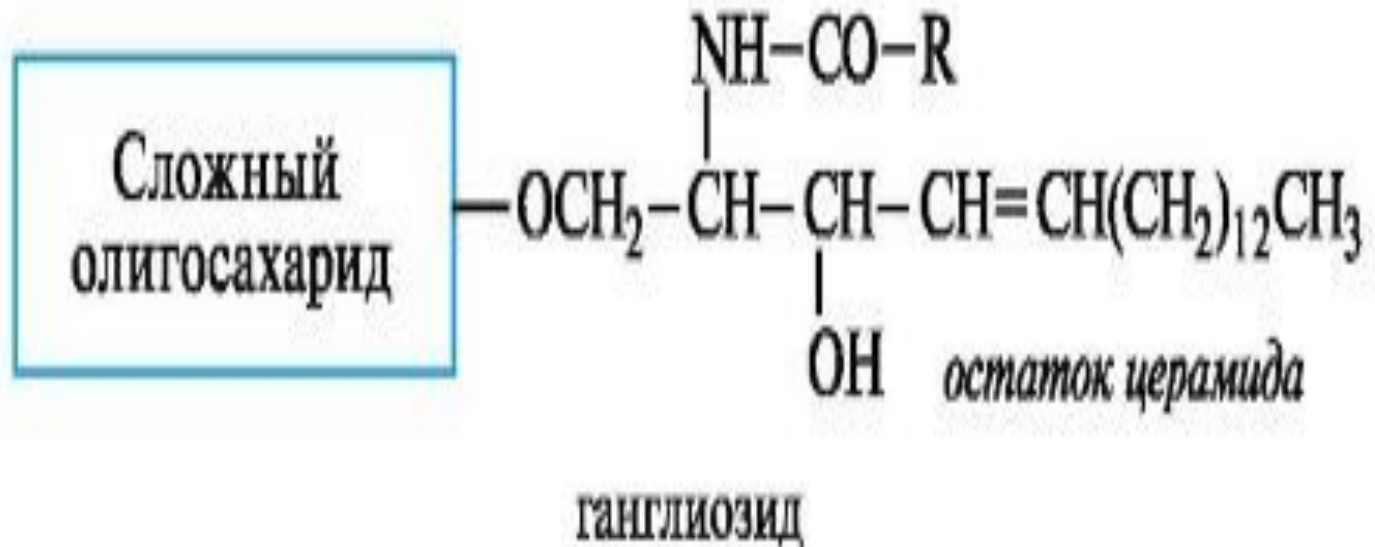
- **ГЛИКОЛИПИДЫ** это соединения включают углеводные остатки (чаще D-галактозы, реже D-глюкозы) и не содержат остатка фосфорной кислоты. Типичные представители гликолипидов - **цереброзиды** и **ганглиозиды** - представляют собой сфингозинсодержащие липиды (поэтому их можно считать и сфинголипидами).
- В **цереброзидах** остаток церамида связан с D-галактозой или D-глюкозой β-гликозидной связью. Цереброзиды (галактоцереброзиды, глюкоцереброзиды) входят в состав оболочек нервных клеток.

ОБЩАЯ СТРУКТУРА ГАЛАКТОЦЕРЕБРОЗИДОВ



ГАНГЛИОЗИДЫ

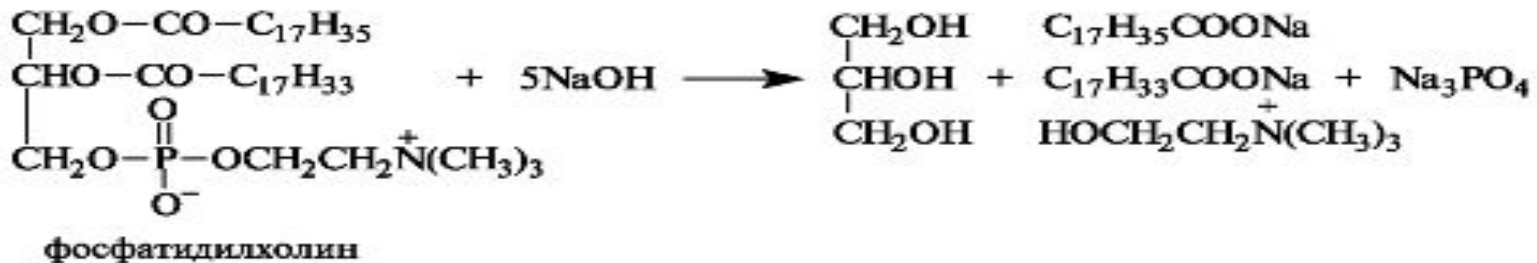
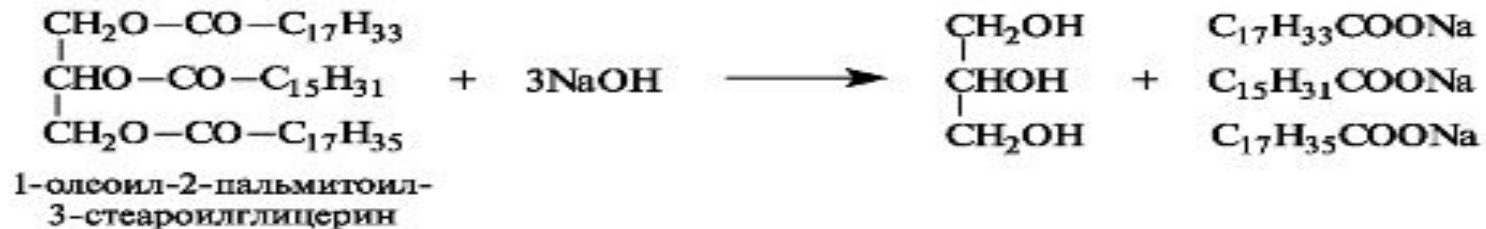
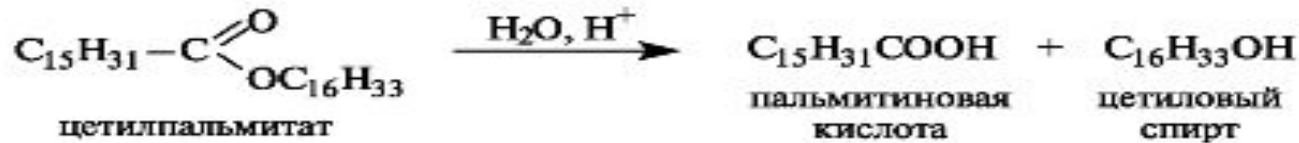
Ганглиозиды – богатые углеводами сложные липиды, впервые выделенные из серого вещества головного мозга. В структурном отношении они сходны с цереброзидами, отличаясь тем, что вместо моносахарида они содержат **олигосахаридный остаток сложной структуры** включающий один остаток V-ацетилнейраминовой кислоты.



Некоторые свойства омыляемых липидов

Реакция гидролиза – представляет собой первую стадию процесса утилизации жиров в организме. В организме гидролиз осуществляется под действием ферментов – **липаз**.

В промышленности с помощью реакции гидролиза устанавливают строение липидов, а также получают ценные продукты (мыла). Гидролиз триацилглицеринов осуществляют либо воздействием **перегретого пара** (в промышленности), либо **нагреванием с водой в присутствии минеральных кислот или щелочей** (омыление).

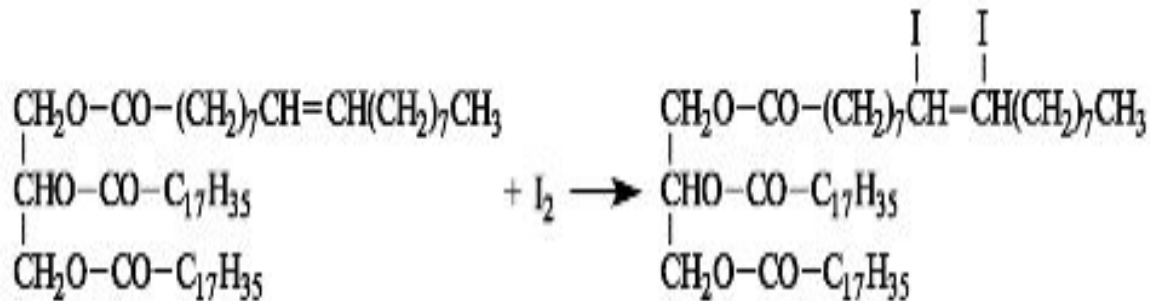


Реакция присоединения

Реакция присоединения – липиды, содержащие в структуре остатки ненасыщенных кислот, присоединяют по двойным связям водород, галогены, галогеноводороды, воду в кислой среде.

Иодное число - это мера ненасыщенности триацилглицеринов. Оно соответствует числу граммов иода, которое может присоединиться к 100 г вещества. Состав природных жиров и масел и их иодные числа варьируют.

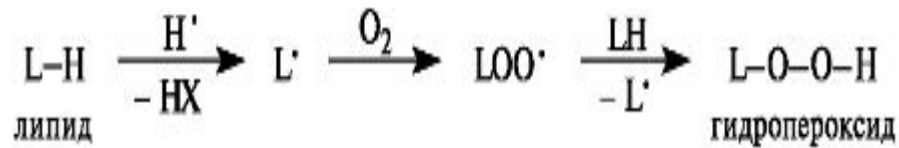
Пример: взаимодействие 1-олеоил-дистеароилглицерина с иодом (иодное число этого триацилглицерина равно 30). Каталитическое гидрирование (гидрогенизация) ненасыщенных растительных масел - **важный промышленный процесс**. В этом случае водород насыщает двойные связи и жидкие масла превращаются в **твердые жиры**.



1-олеоилдистеароилглицерин

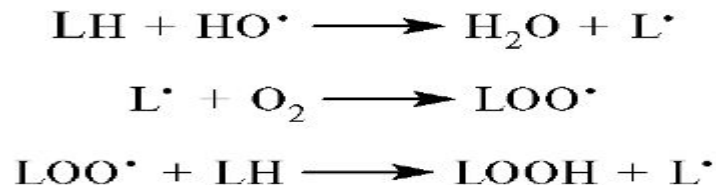
Реакция окисления

Первичными продуктами взаимодействия липидов с молекулярным кислородом являются **гидропероксиды**, образующиеся в результате цепного свободнорадикального процесса.



Пероксидное окисление липидов - важный окислительный процесс в организме. Он является основной причиной повреждения клеточных мембран (например, при лучевой болезни).

Структурные фрагменты ненасыщенных высших жирных кислот в фосфолипидах служат мишенью для атаки **активными формами кислорода**.



МОДЕЛЬ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ

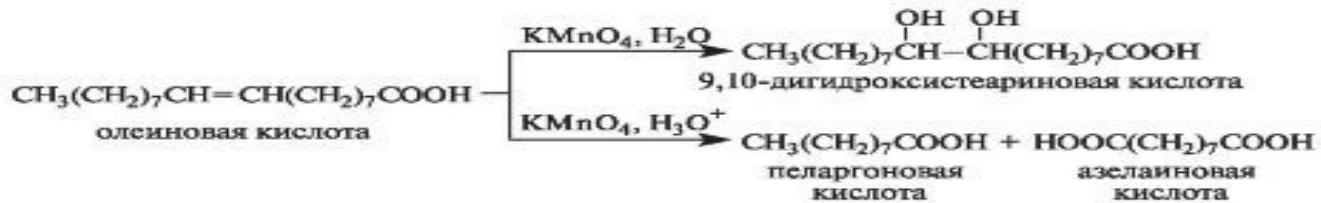
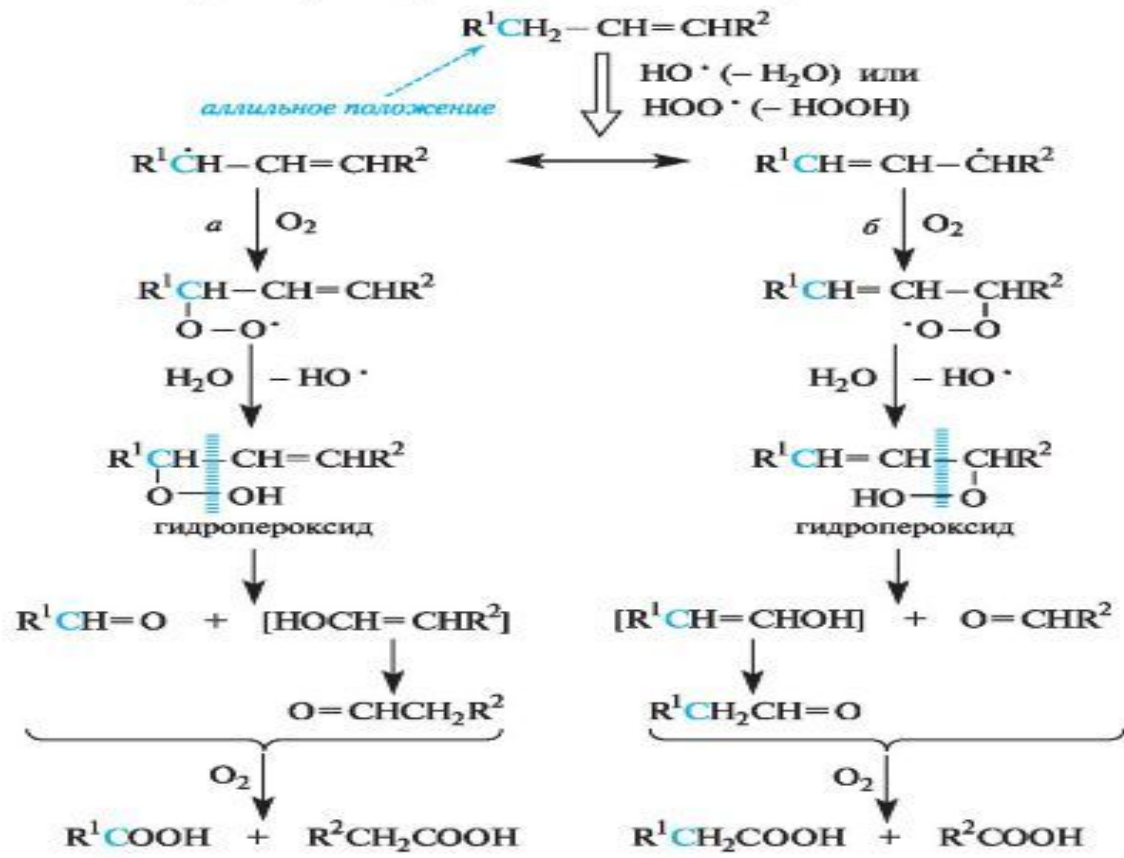


Схема 10.3. Модель перекисдного окисления липидов

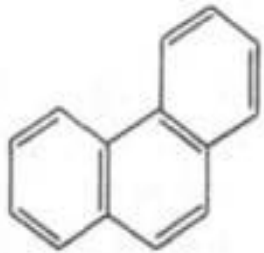


Неомыляемые липиды

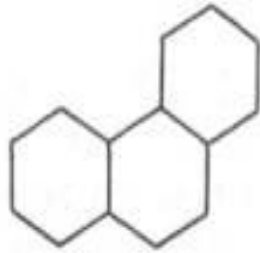
- Неомыляемые липиды не гидролизуются в кислой и щелочной среде.
- Неомыляемые липиды подразделяют на 2 больших подкласса: стероиды и терпены. *Стероиды* присутствуют, в животных тканях, тогда как терпены присутствуют в основном в тканях растений. Стероиды и терпены построены из одинаковых изопреновых фрагментов и относятся к категории изопреноидов.

СТЕРОИДЫ

Стероидная природа характерна для желчных кислот, мужских и женских половых гормонов, гормонов коры надпочечников.



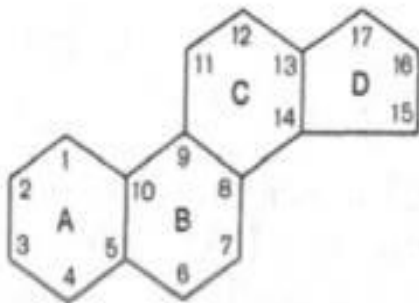
Фенантрен



Пергидрофенантрен



Циклопентан

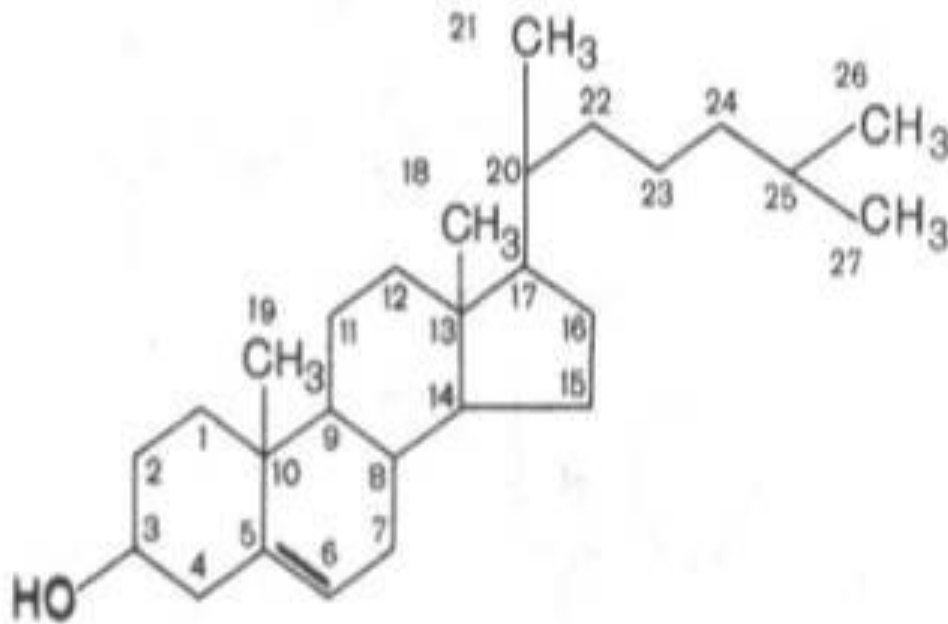


Циклопентанпергидрофенантрен
(общая структурная основа стероидов)

Стероиды имеют циклическое строение. В основе их структуры лежит структура **циклопентанпергидрофенантрена** (стерана), состоящего из трех конденсированных циклогексановых колец (А, В, С) и циклопентанового кольца D.

ХОЛЕСТЕРИН

Холестерин входит в состав клеточных мембран и определяет их вязкость.

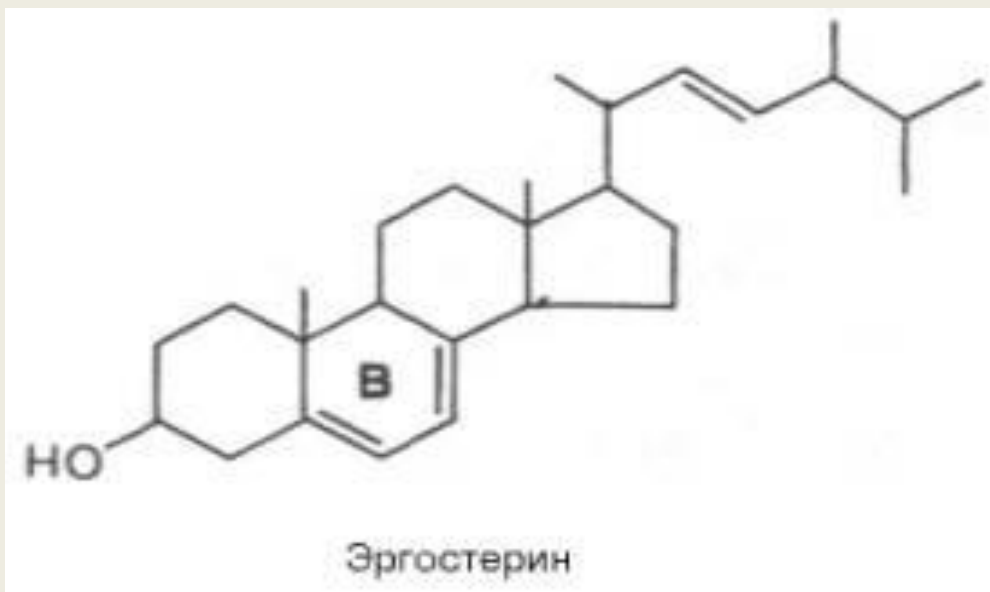


Холестерин (холестерол)

Холестерин – источник образования в организме млекопитающих желчных кислот, а также стероидных гормонов (половых и кортикоидных). Продукт окисления холестерина – 7-дегидрохолестерин, под действием УФ-лучей в коже превращается в витамин D₃.

ЭРГОСТЕРИН

- **Эргостерин** – предшественник витамина D. После воздействия на эргостерин УФ-лучами он приобретает свойство оказывать **противорахитное действие** (при раскрытии кольца В). Эргостерин плохо всасывается в кишечнике и потому обнаруживаются в тканях человека в следовых количествах.



ТЕРПЕНЫ

К терпенам относят группу соединений, включающую себя как полиизопреновые углеводороды, так и их кислородсодержащие производные – спирты, альдегиды и кетоны.

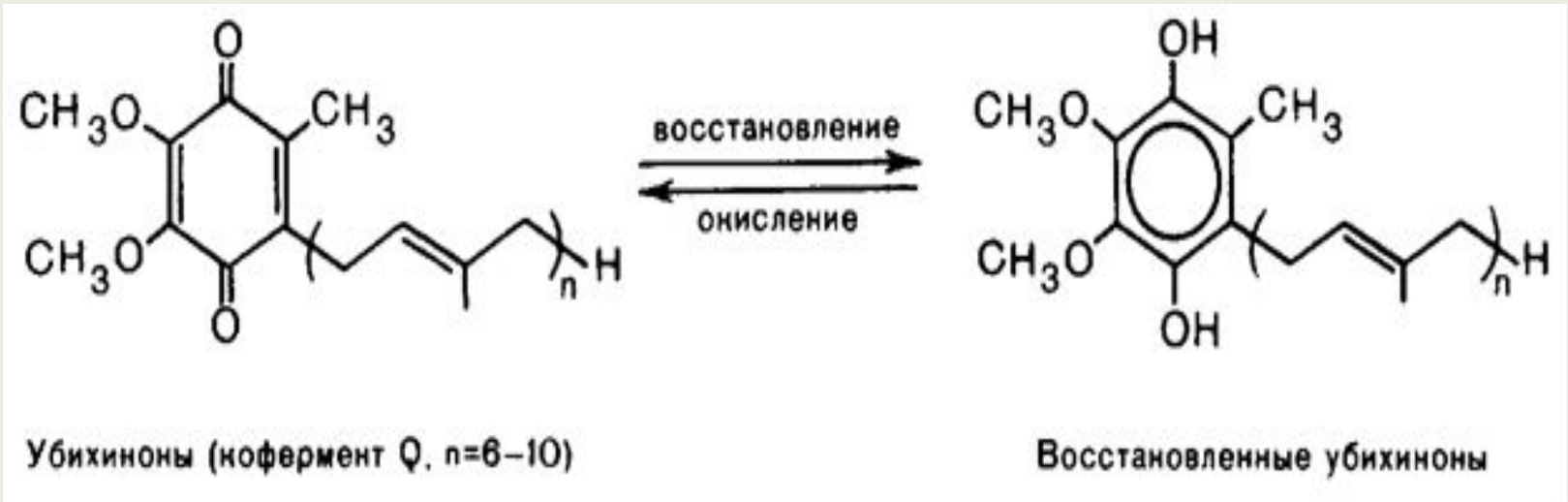
Особую группу терпенов составляют каротиноиды – растительные пигменты.

Функции каротиноидов:

- выполняют функции витаминов;
- участвуют в процессе фотосинтеза.

Представители терпенов – α -, β - и γ -каротины, предшественники витаминов группы А.

- К терпенам относятся и другие жирорастворимые витамины, такие как **витамины группы Е** (токоферолы), **витамины группы К**, а также **убихиноны**, способные к последовательному окислению (восстановлению) и выполняющие роль **переносчика восстановительных эквивалентов** в электрон-транспортной цепи митохондрий:



- СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

