



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛИПИДЫ

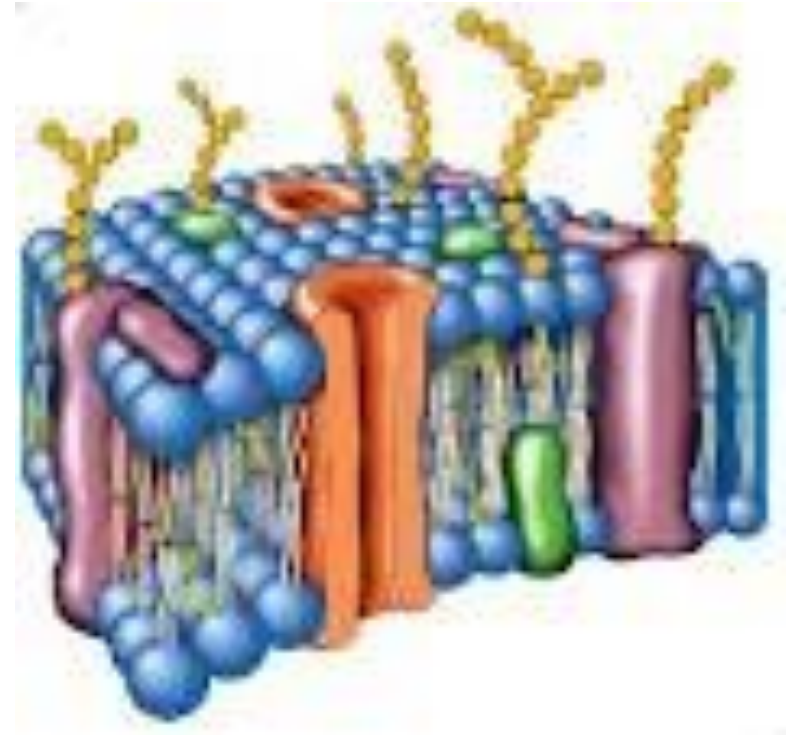
1. Неомыляемые липиды.
2. Простые омыляемые липиды.
3. Сложные омыляемые липиды.

**Лектор: Ирина Петровна Степанова, доктор биологических наук,
профессор, зав. кафедрой химии**

Медико-биологическое значение темы

Липиды входят в состав клеточных мембран, участвуют в многочисленных процессах *in vivo*.

С нарушениями метаболизма липидов связаны некоторые наследственные заболевания (болезнь Ниманна-Пика, болезнь Гоше).



Медико-биологическое значение темы

Некоторые липиды являются лекарственными препаратами.



Медико-биологическое значение темы

**Анаболические
стероиды
используют в
спортивном
питании.**



Медико-биологическое значение темы

**Широкое применение
имеют масляные
экстракты –
извлечения из
лекарственных
растений,
приготовленные с
использованием
различных
растительных масел.**



Липиды (от греч. *λίπος* – жир) – сложные гидрофобные органические вещества, разнородные по составу и выполняющие в организме разнообразные функции.

По способности к гидролизу липиды классифицируют на:

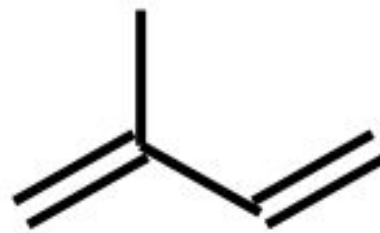
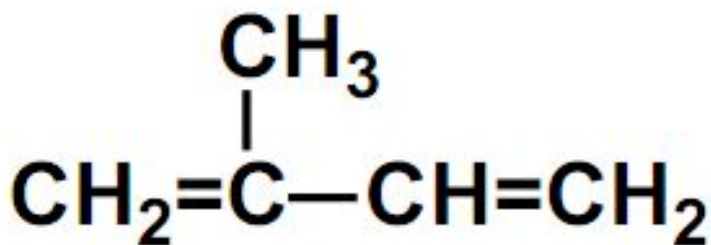
- 1. омыляемые (подвергаются гидролизу);**
- 2. неомыляемые (гидролизу не подвергаются).**

Неомыляемые липиды

- **Низкомолекулярные регуляторы** (тромбоксаны, лейкотриены, простагландины, простаглицлин),
- **ВИТАМИНЫ** (все жирорастворимые витамины D, E, F, K, A),
- **ГОРМОНЫ** (стероидные половые гормоны, глюкокортикоиды и минералокортикоиды),
- **ПИГМЕНТЫ** (каротин, ликопин),
- **ФЕРОМОНЫ** (цитраль, гландизол).

Терпены и терпеноиды

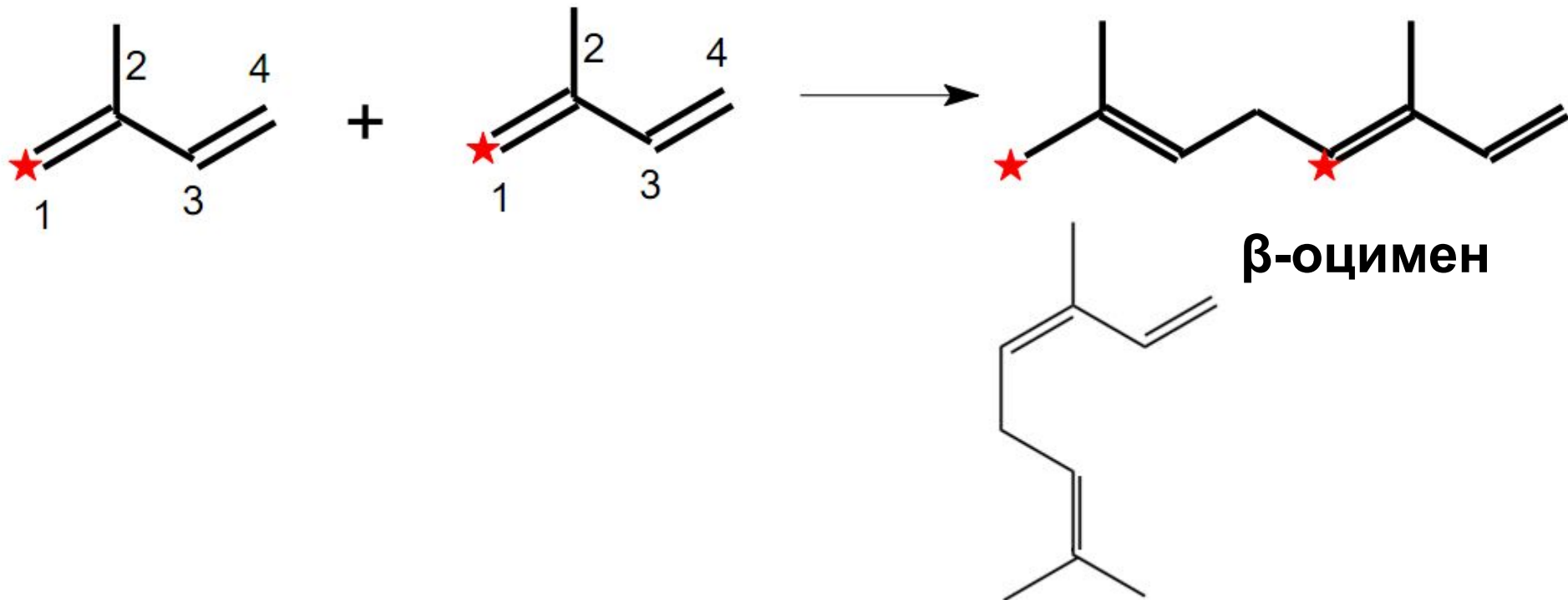
Терпены (*от лат. Oleum Terebinthinae – скипидар*) и терпеноиды - природные соединения, углеродный скелет которых построен из остатков углеводорода - изопрена (C₅).



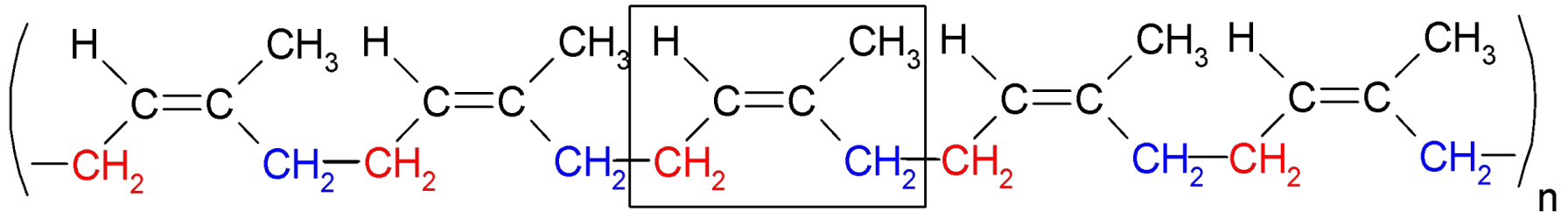
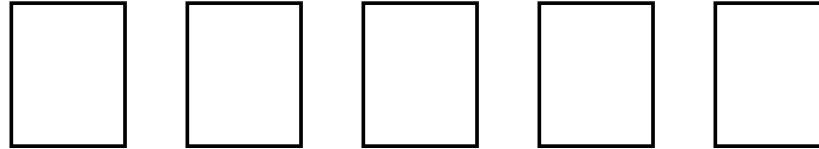
изопрен

Терпены и терпеноиды

В молекуле терпенов и терпеноидов первый атом углерода («голова») одного изопренового звена соединяется с последним атомом углерода («хвостом») другого звена (правило Ружички)



Правило Ружички



**По принципу «голова к хвосту» связаны
изопреновые звенья в натуральном каучуке.**

Терпены и
терпеноиды



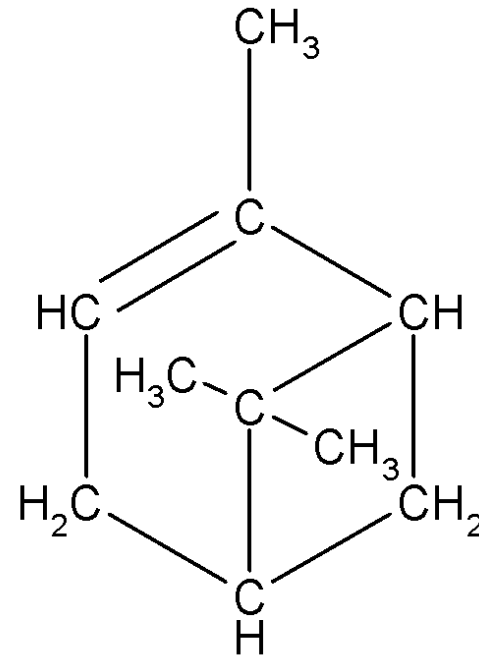
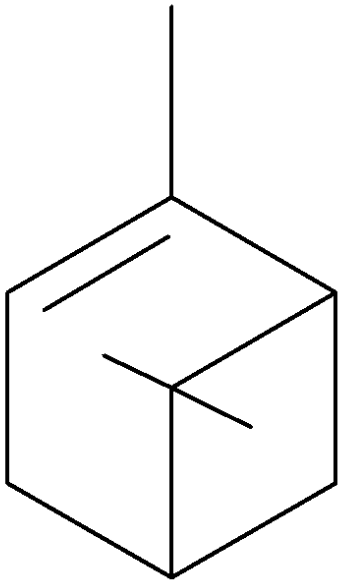
Получение живицы
подсочкой сосны

Особенно богаты терпенами и терпеноидами эфирные масла и смолы.

Перегонка живицы (терпентина) даёт скипидар и канифоль.

Скипидар – наружное местно-раздражающее средство; применяется как растворитель, сырьё в производстве камфоры, терпингидрата, флотоагентов, ядохимикатов.

Терпены и терпеноиды



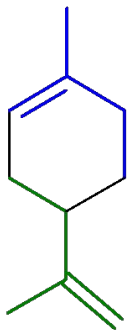
α-ПИНЕН

***В состав живичного скипидара
входит до 80% α-пинена.***

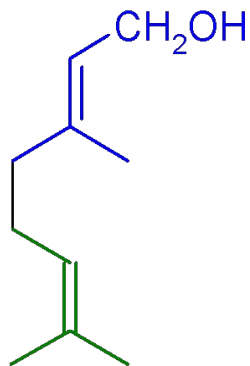
Классификация терпенов

Тип терпена	Число изопреновых звеньев	Число атомов углерода
монотерпены	2	10
сесквитерпены	3	15
дитерпены	4	20
тритерпены	6	30
тетратерпены	8	40

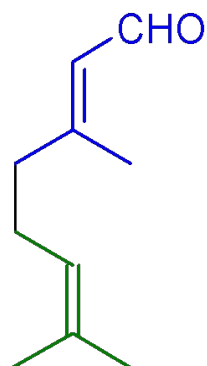
Монотерпены



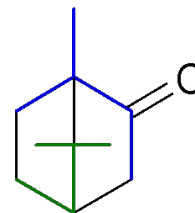
лимонен
(лимон)



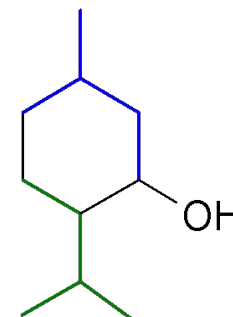
гераниол
(роза)



гераниаль
(листья лимона)



камфора
(камфорное дерево)



ментол
(мята)

Монотерпены

Цитраль (Е гераниаль и Z нераль) - бесцветная или светло жёлтая вязкая жидкость с сильным запахом лимона. Цитраль используют как антисептик и противовоспалительное средство, как сырьё при получении витамина А. Входит в состав препаратов для глаз, понижает давление.

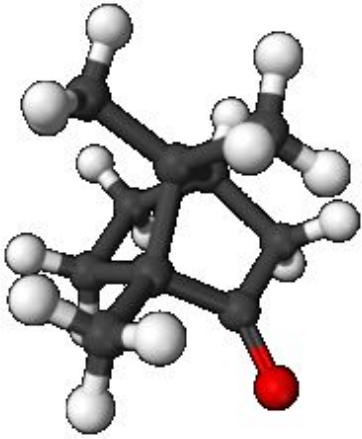


Lavandula



Melissa officinalis

Монотерпены



Камфора (бесцветные легколетучие кристаллы с характерным запахом) – лекарственное вещество из группы стимуляторов нервной деятельности, компонент камфорного спирта и других местных раздражающих и антисептических препаратов.



Cinnamomum camphora



Ментол (прозрачное кристаллическое вещество) – основной компонент мятного масла, входит в состав лекарственных средств, например, валидола, бороментола, карниланда.

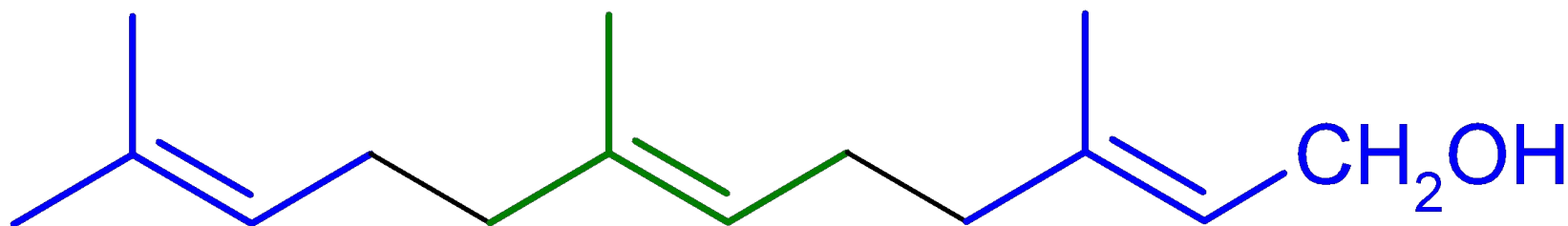


Борная кислота плюс ментол



Ментола раствор в ментил изовалерате

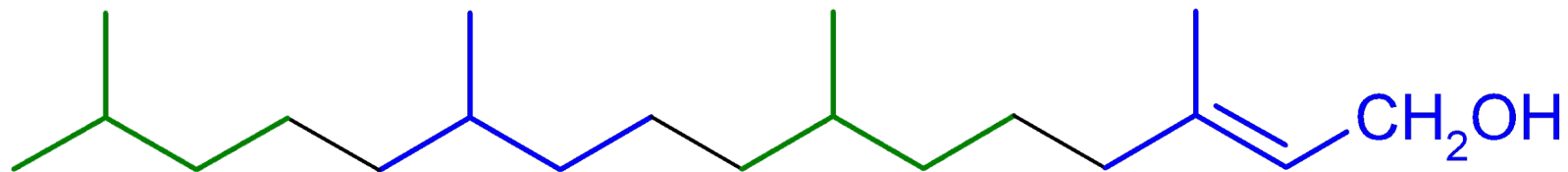
Сесквитерпены



Фарнезол

Фарнезол является промежуточным продуктом в синтезе более сложных терпенов и терпеноидов. Является основным пахучим компонентом майского ландыша.

Дитерпены



фитол

Фитол используют для синтеза витаминов E и K1, которые также являются дитерпенами.

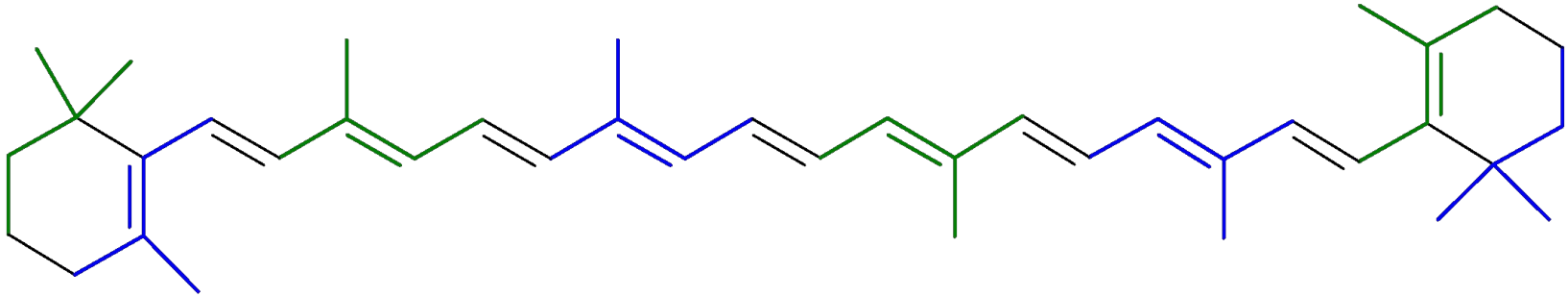
Тритерпены



Сквален

*Сквален - предшественник стероидов.
Особенно его много в масле из печени акулы
(10%), а также в дрожжах и оливковом масле.*

Тетратерпены

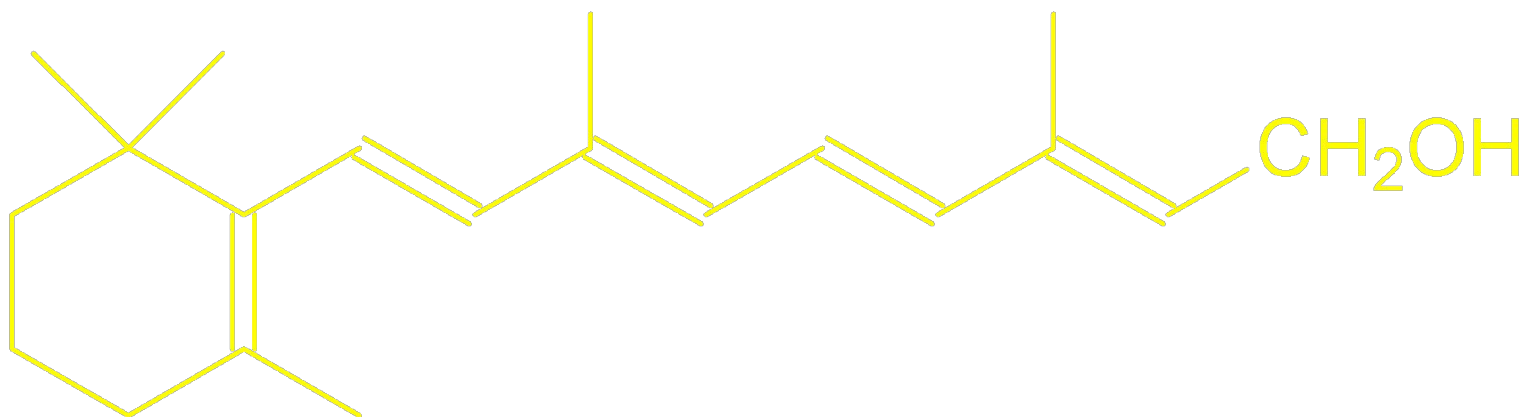


β-каротин

β -Каротин является мощным антиоксидантом, обладает иммуностимулирующим и адаптогенным действием.

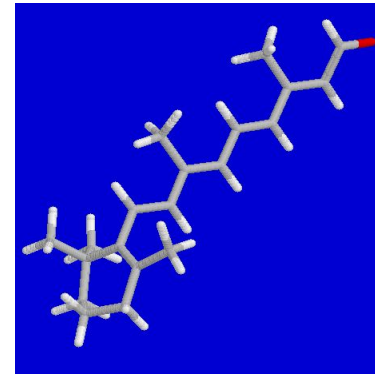
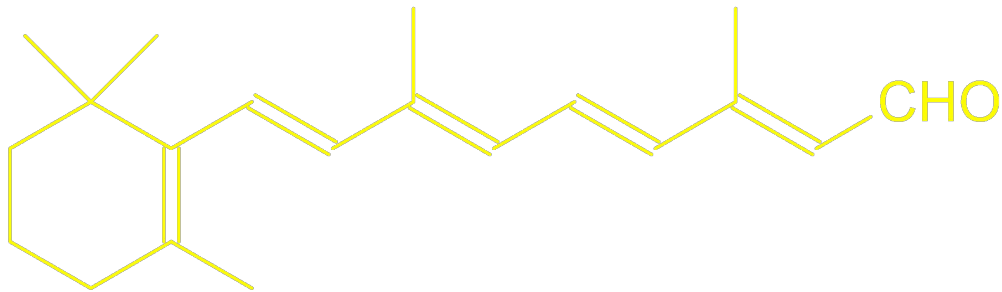
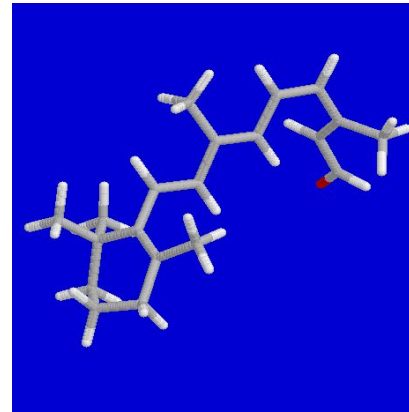
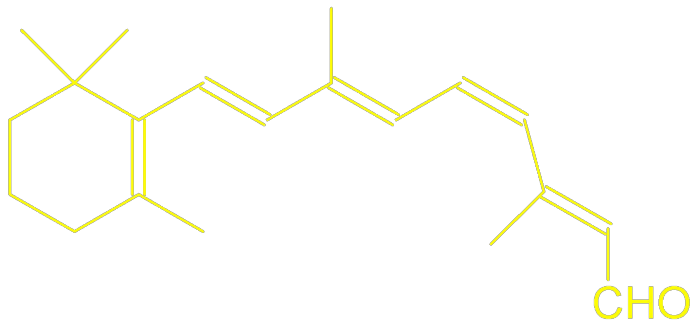
Тетратерпены

β -Каротин служит предшественником витамина А1 (ретинол), который принимает непосредственное участие в процессах зрения.



Ретинол

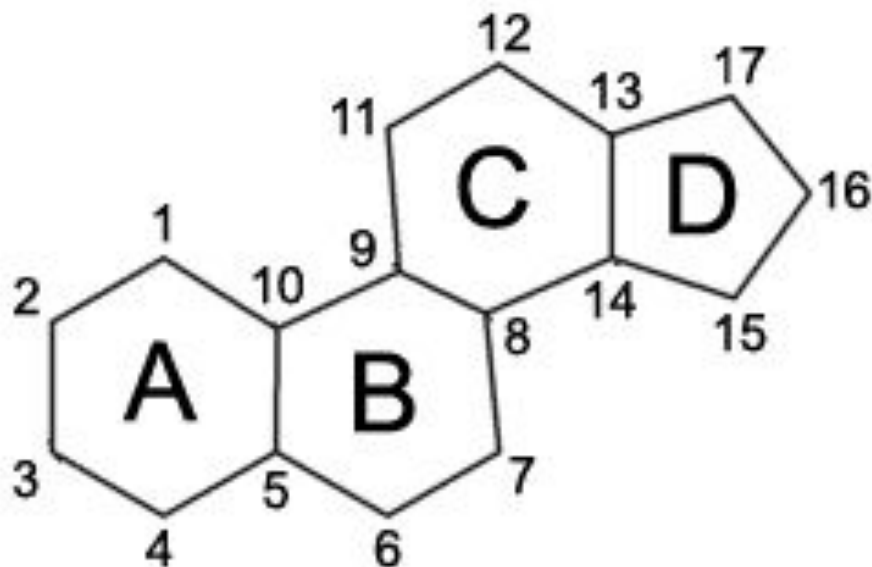
Тетратерпены



При воздействии света происходит реакция фотоизомеризации ретиналя и 11-цис-ретиналь переходит в транс-ретиналь.

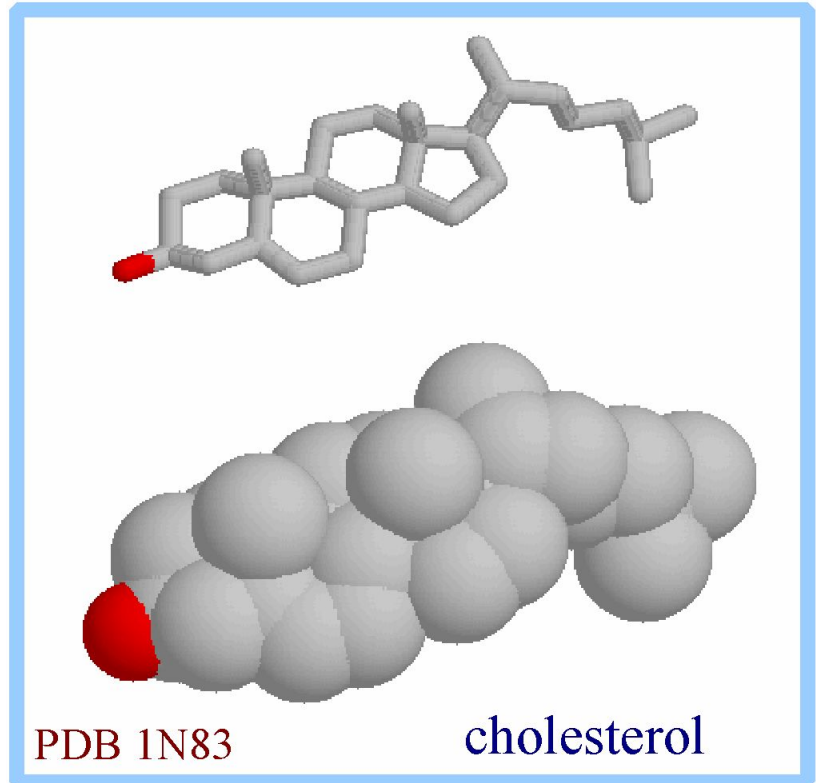
Стероид

ы
Стероиды – производные углеводорода стерана (циклопентанпергидрофенантрен, гонан).



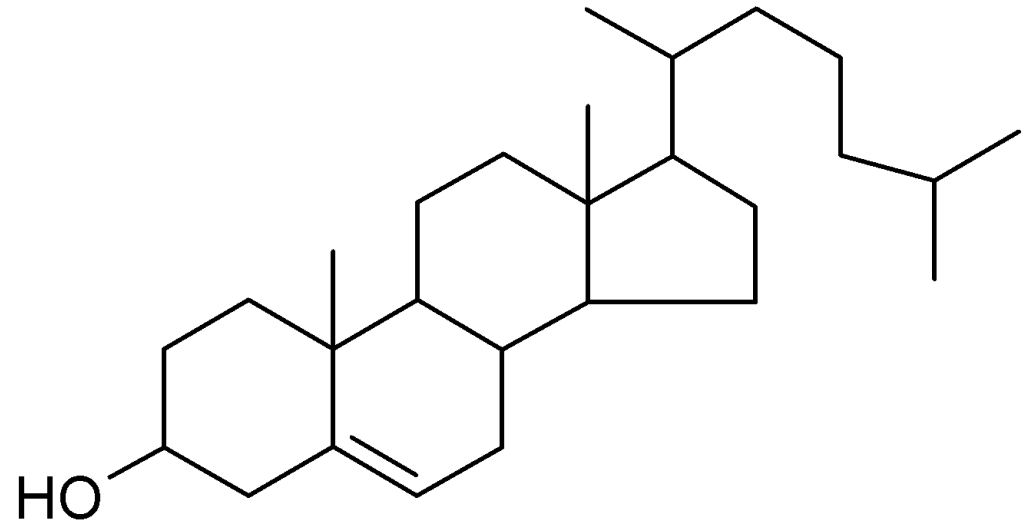
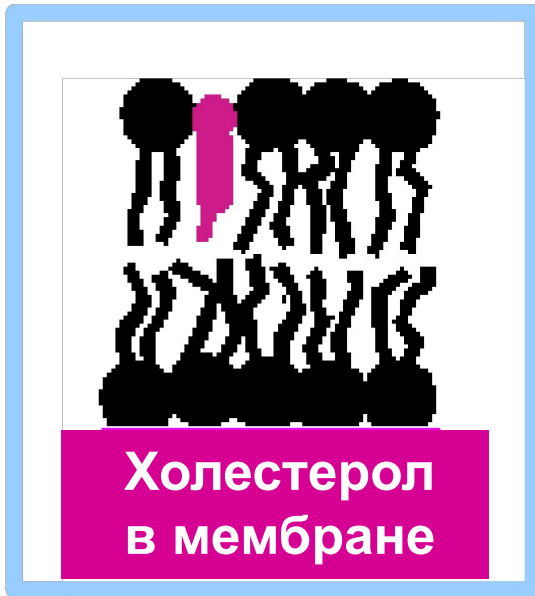
Стероиды

- **Холестерол (холестерин)**
- **Желчные кислоты**
- **Стероидные гормоны**
- **Сердечные гликозиды**
- **Витамины (D₂, D₃)**



Холестерол

Холестерол

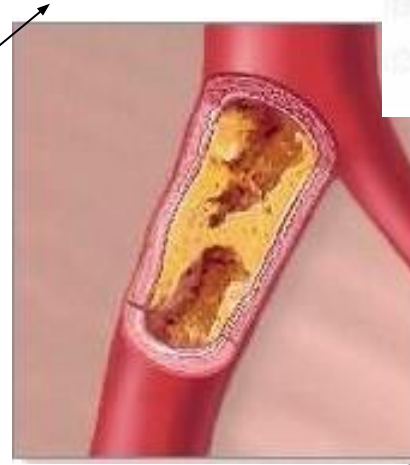
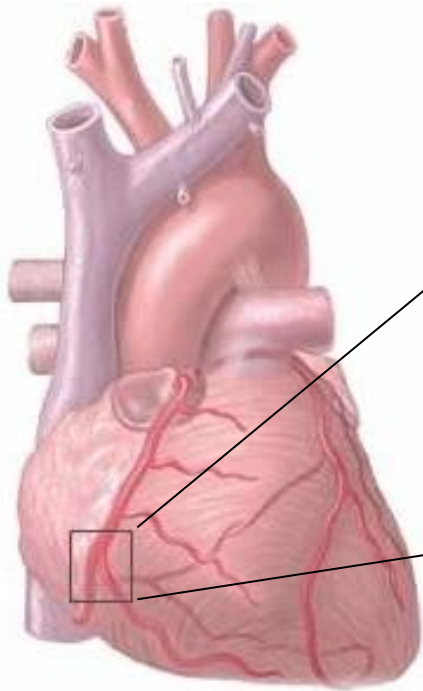
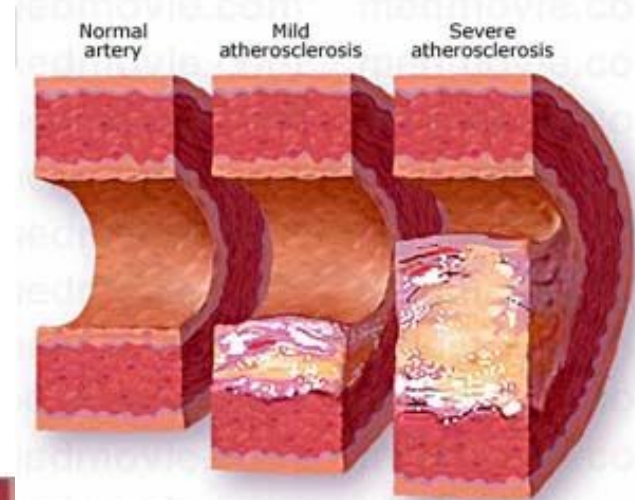


**Холестерол - важная составная часть
клеточных мембран.**

***Печень, кишечник, почки, надпочечники,
половые железы человека вырабатывают
80% холестерина, остальные 20%
поступают с пищей.***

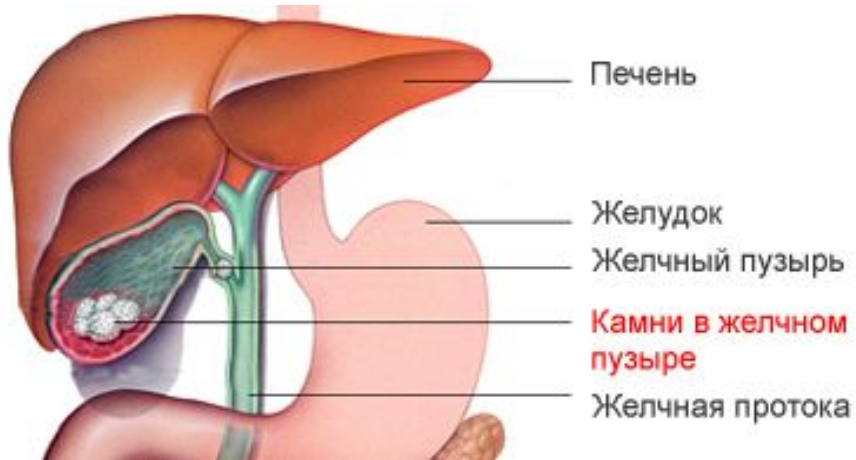
Холестерол

Избыток холестерина в организме человека приводит к отложению его эфиров в стенках сосудов.



Накопление холестерина в сосудистой стенке (атеросклеротическая бляшка)

Холестерол

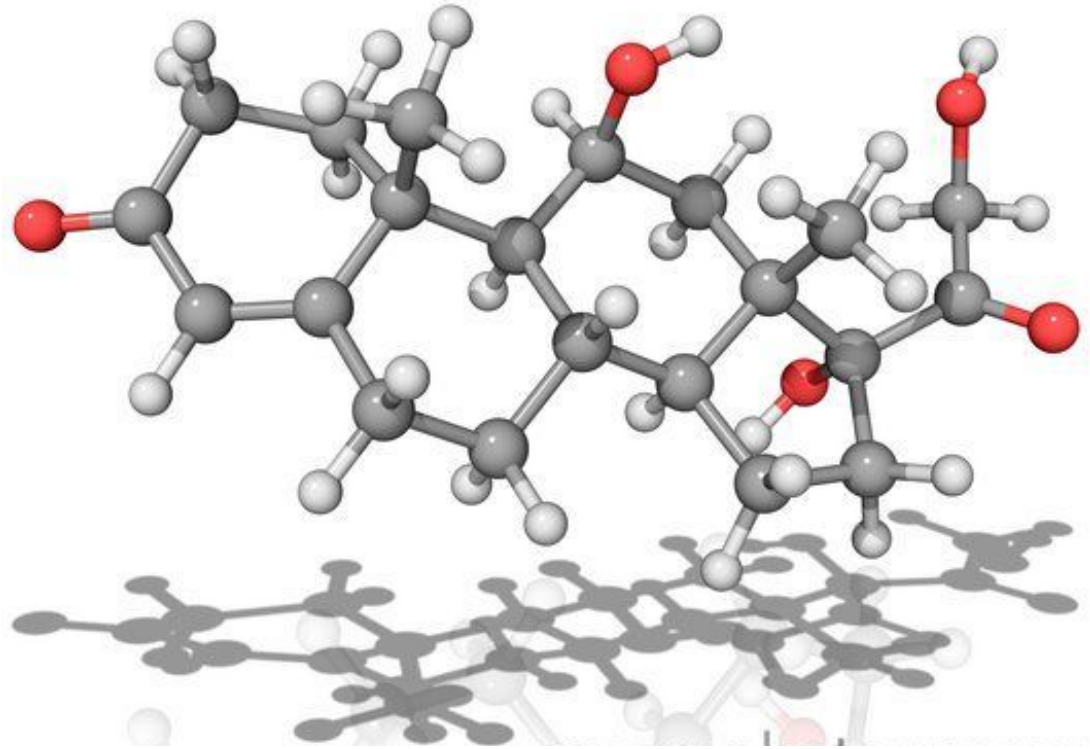


Нарушение равновесия между содержанием холестерина и желчных кислот может привести к развитию желчнокаменной болезни.



Стероидные гормоны

**Стероидные
гормоны
синтезируются из
холестерола.**



**Кортизол: атомы углерода – серые,
водорода – белые,
кислорода – красные.**

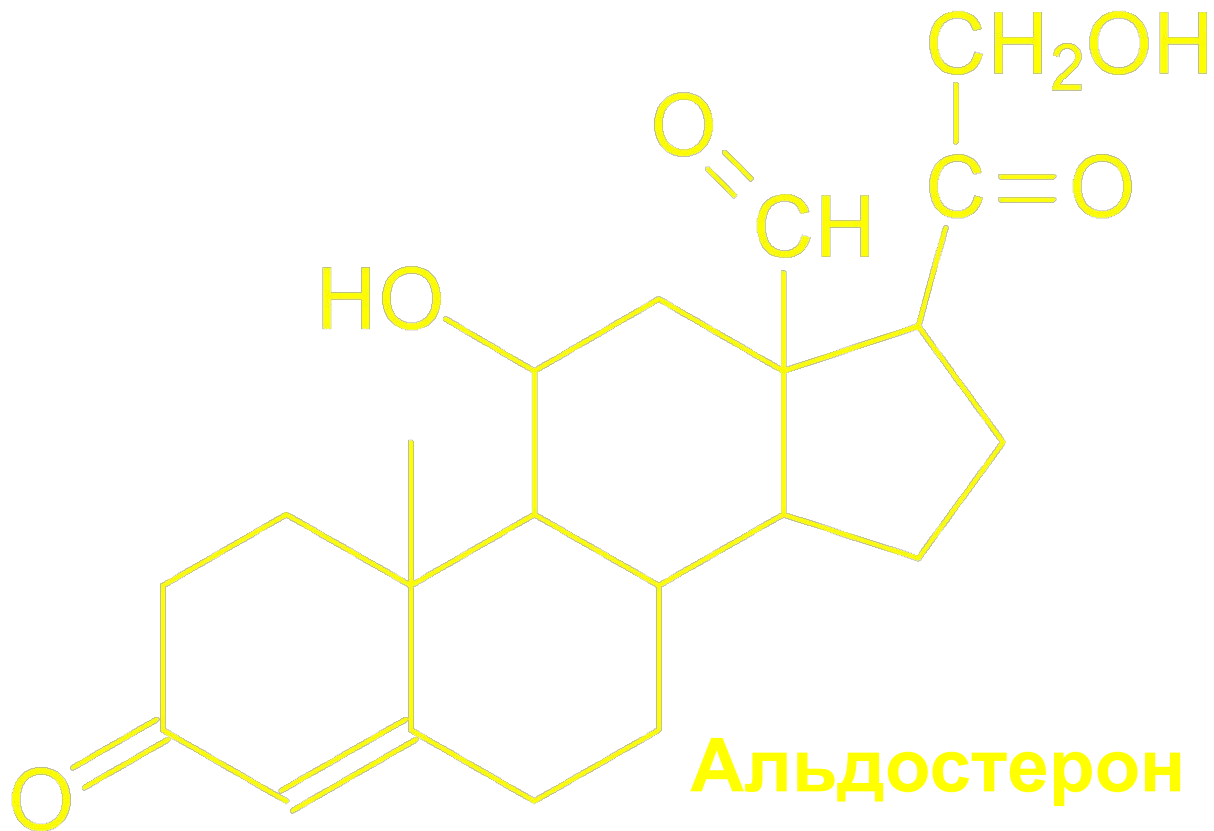
Стероидные гормоны

Глюкокортикостероиды



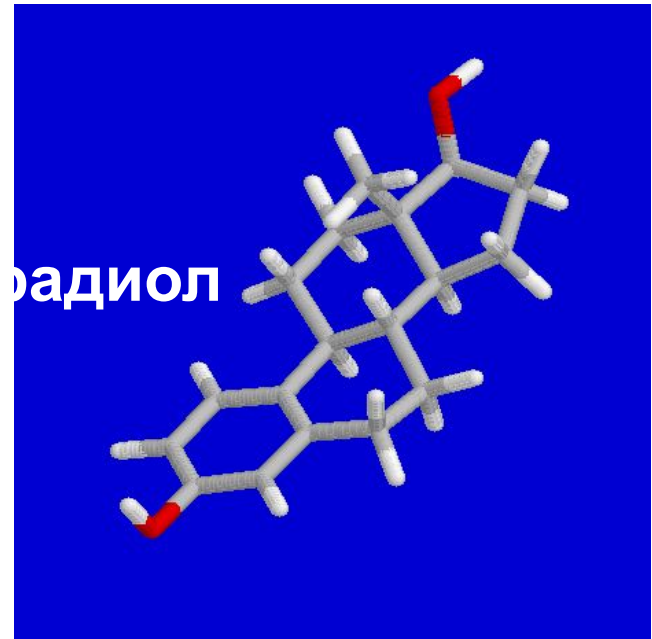
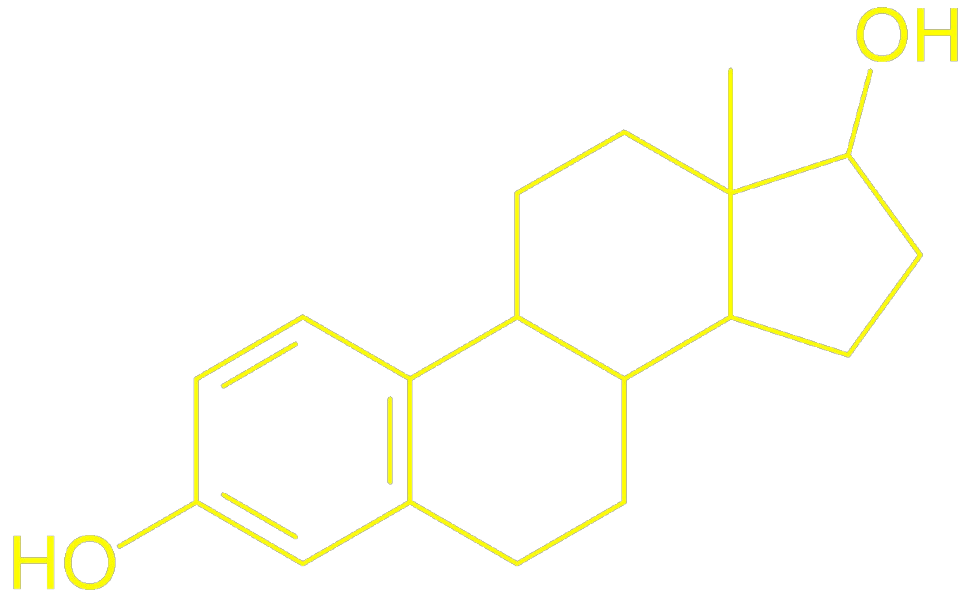
Стероидные гормоны

Минералокортикостероиды

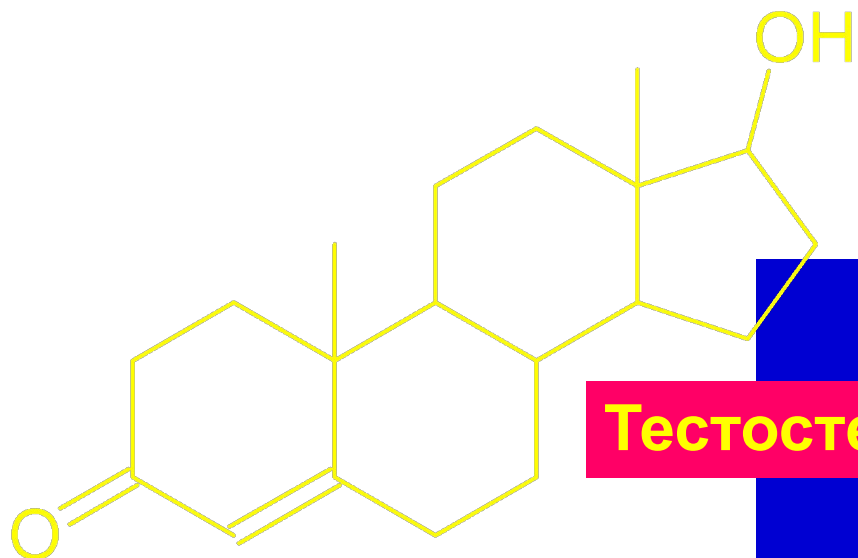


Стероидные гормоны

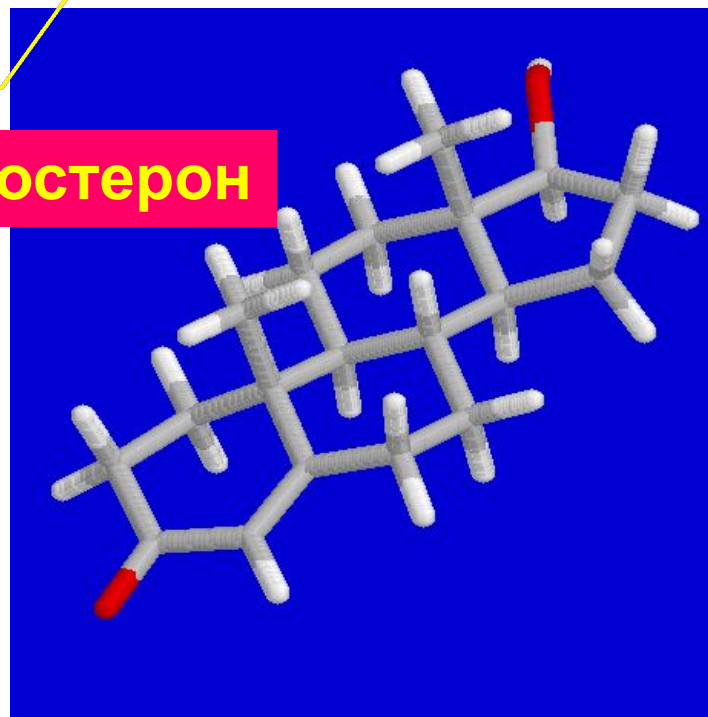
Эстрогены



Андрогены

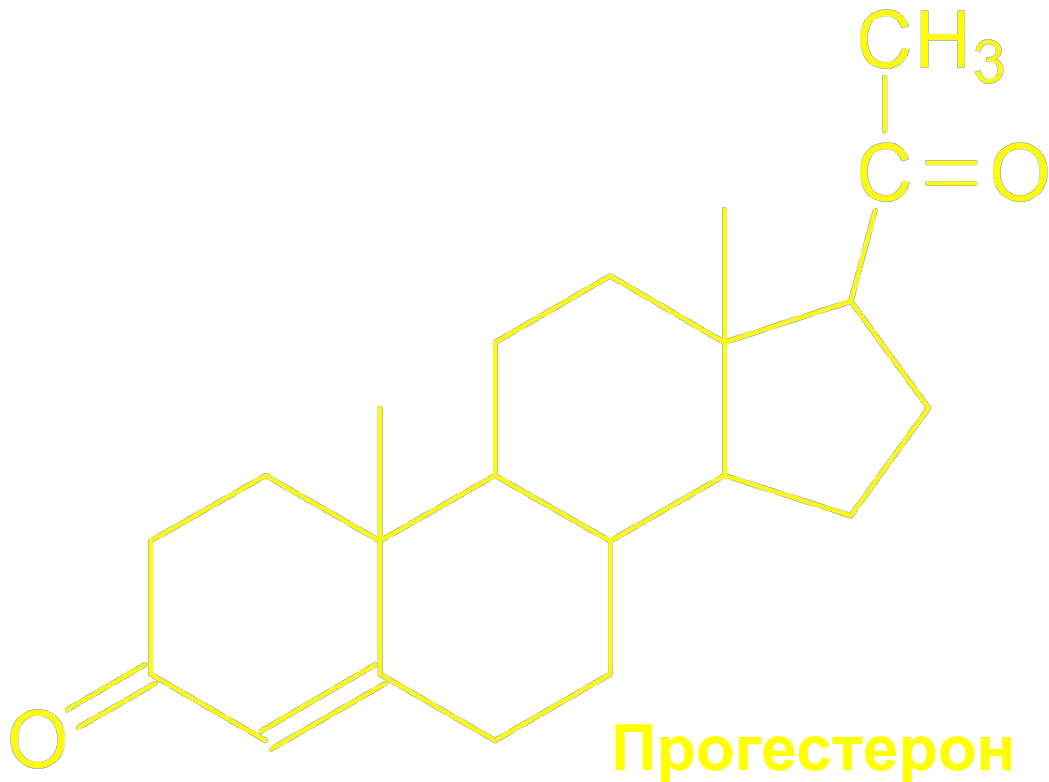


Тестостерон



Стероидные гормоны

Гестагены

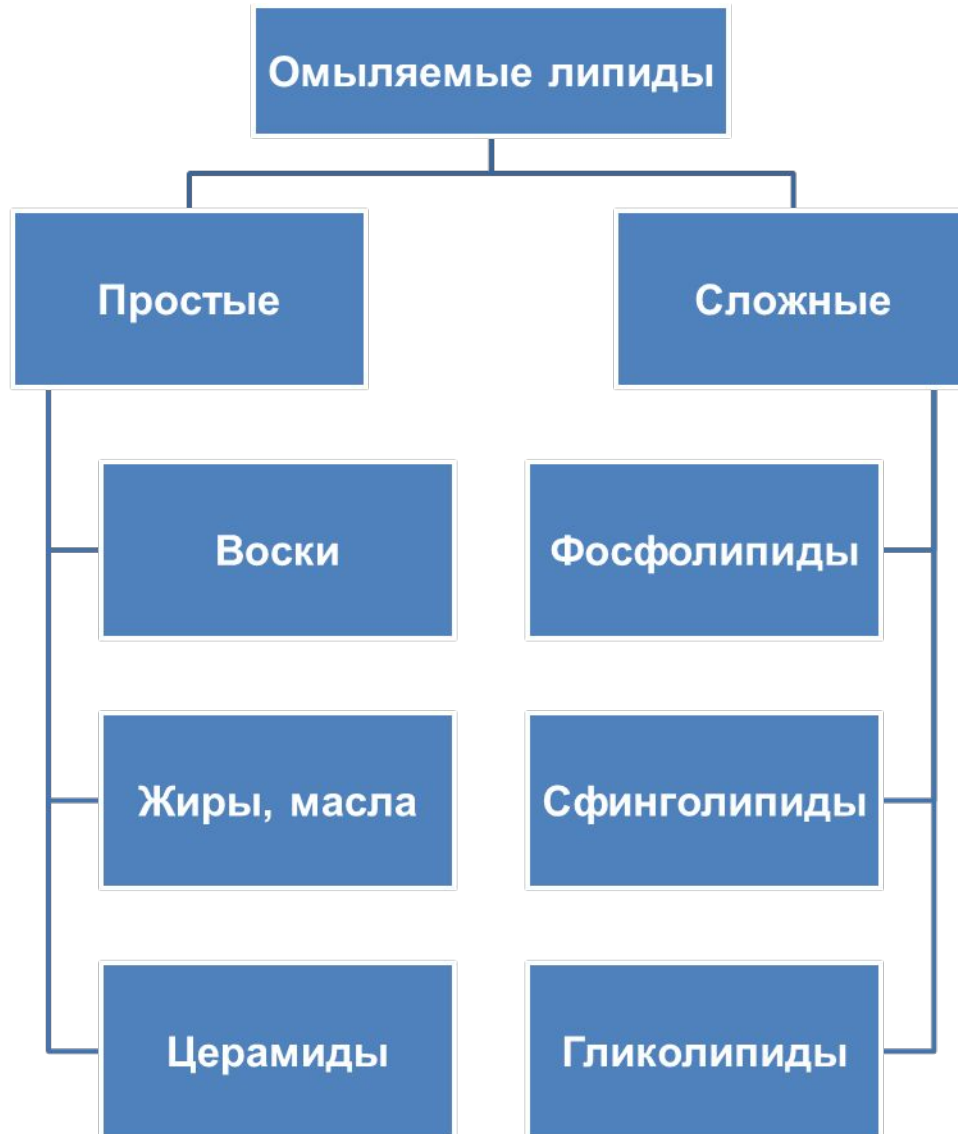


Стероидные гормоны



Многие синтетические гормоны стероидной природы используются в силовых видах спорта, в том числе и бодибилдинге.

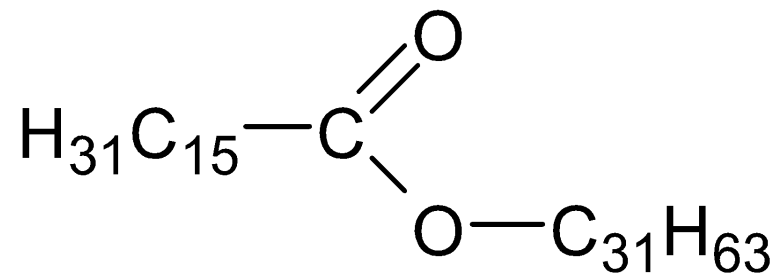
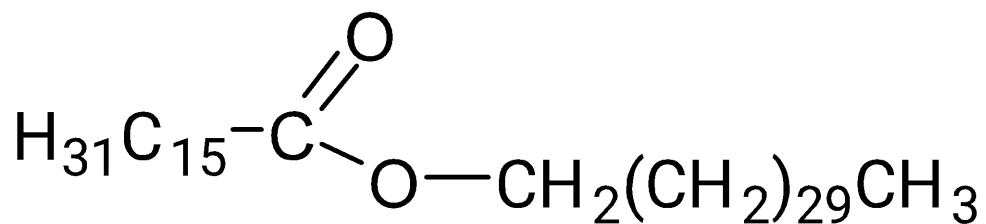
Омыляемы липиды



Простые липиды. Воски

1. ВОСКИ – сложные эфиры высших одноатомных спиртов и высших жирных кислот

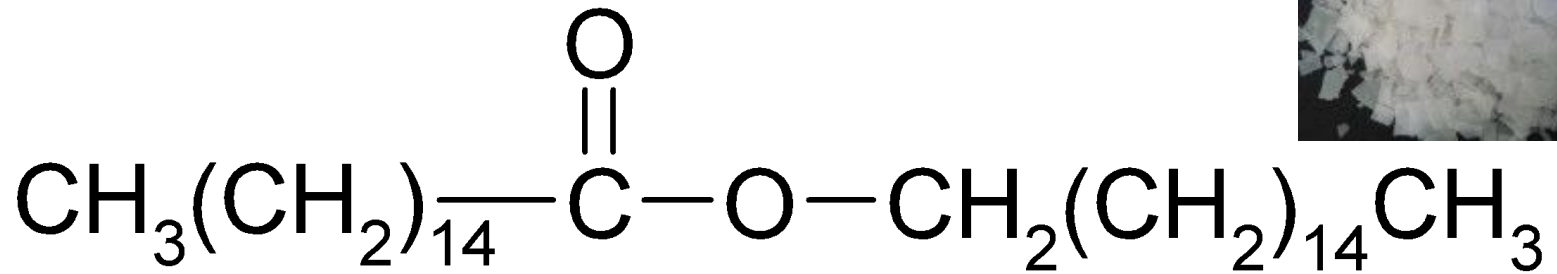
Воски выполняют защитные функции.



Мирицилпальмитат (содержится в пчелином воске)



Воски



Цетилпальмитат (входит в состав спермацета)

***Спермацет (содержится в голове кашалота)
используют для приготовления мазей.***

Воски

Ланолин (от лат. *lana* — шерсть и лат. *oleum* — масло) — шерстяной воск, животный воск, получаемый при вываривании шерсти овец.



Ланолин в основном представляет собой смесь сложных эфиров одноатомных и двухатомных спиртов и ВЖК и около 10% стероинов.

Воски



Copernicia cerifera

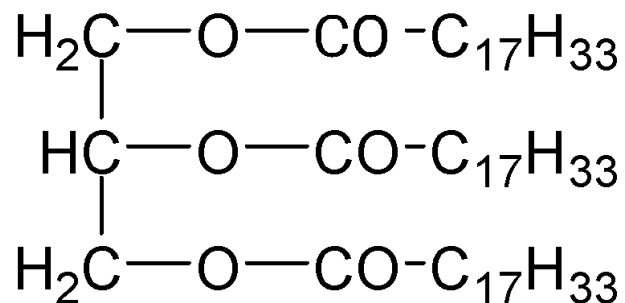


Карнаубский воск применяется как покрытие лекарственных препаратов в форме таблеток.

Простые липиды. Жиры и масла

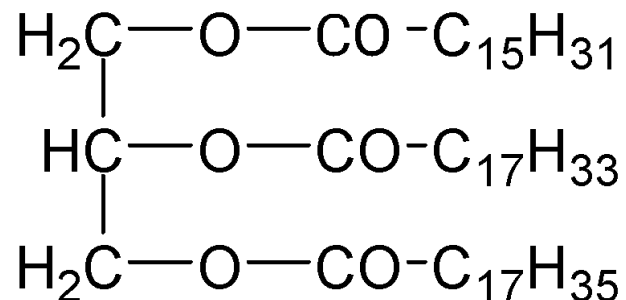
2. ЖИРЫ и МАСЛА (ТРИАЦИЛГЛИЦЕРОЛЫ) – это сложные эфиры глицерола (глицерина) и ВЖК, в которых все три гидроксила

Триолеин



триолеилглицерин
триолеин

Тристеарин



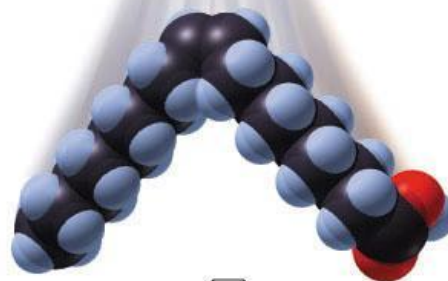
1-пальмитоил-2-олеоил-3-стеароилглицерин
1-пальмито-2-олео-3-стеарин

Физические свойства триацилглицеролов

Твердые жиры содержат в основном остатки предельных, растительные масла - непредельных ВЖК. Жир человека содержит 80% олеиновой и 20% пальмитиновой кислот.



Стеариновая кислота

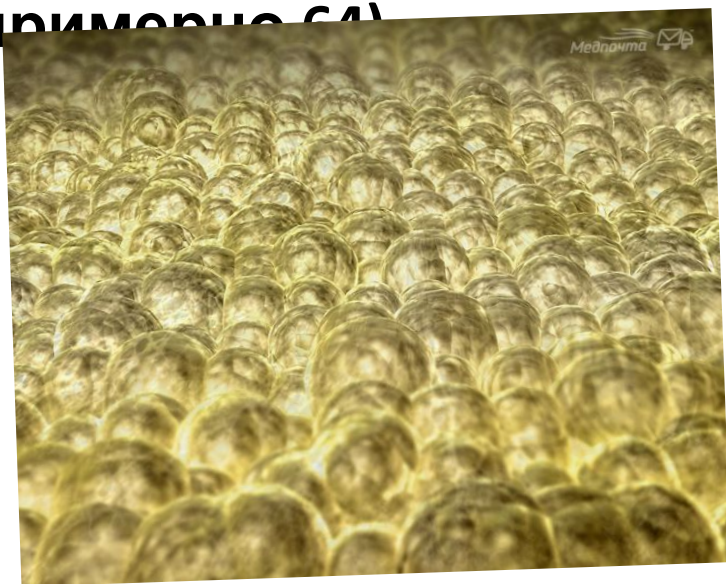


Олеиновая кислота

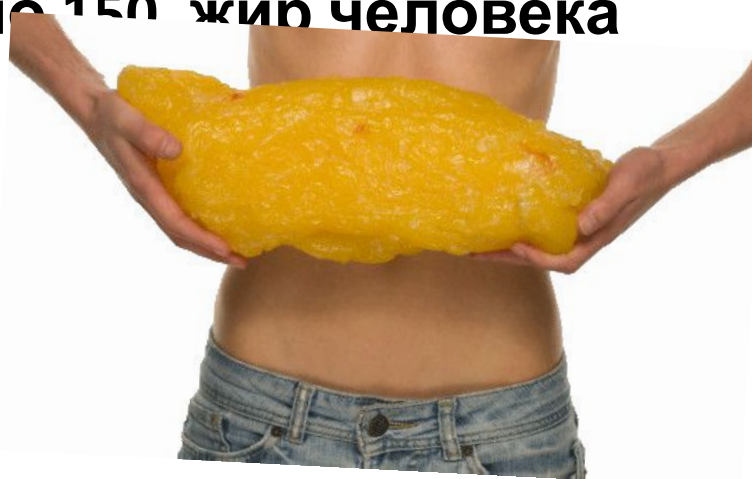
Жиры и масла

Мера ненасыщенности липидов - иодное число.

Оно показывает, какая масса I_2 в (г) присоединяется к 100 г масла (или жира) по месту разрыва двойной связи. Если и. ч. < 70 , то это жир (для сливочного масла и. ч. = 36); если и. ч. > 70 , то это масло (растительные масла имеют и. ч. от 80 до 180; конопляное примерно 150 жир человека примерно 64)



Жировая ткань человека

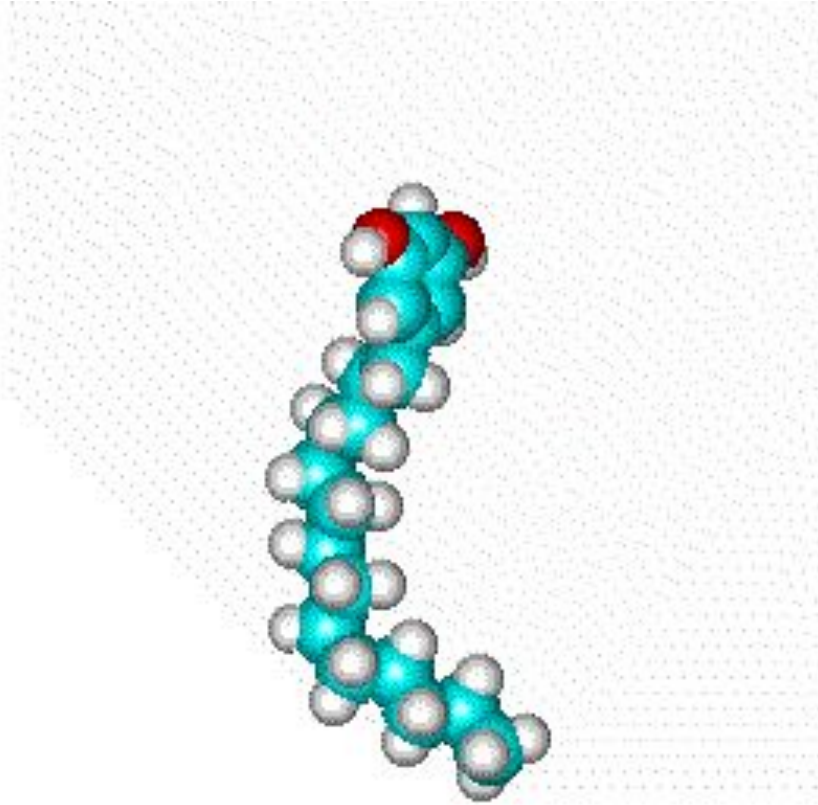


Высшие жирные кислоты

Пальмитиновая кислота: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^-$
неполярная полярная
часть часть

Организм человека синтезирует высшие предельные и олеиновую кислоты (заменяемые ВЖК), остальные поступают с пищей, особенно с растительными маслами (незаменяемые ВЖК).

Высшие жирные кислоты



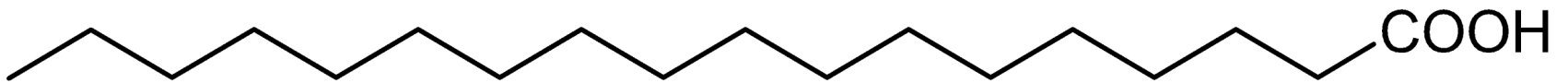
Молекула ВЖК

Радикал ВЖК имеет зигзагообразную конфигурацию.

Высшие предельные жирные кислоты

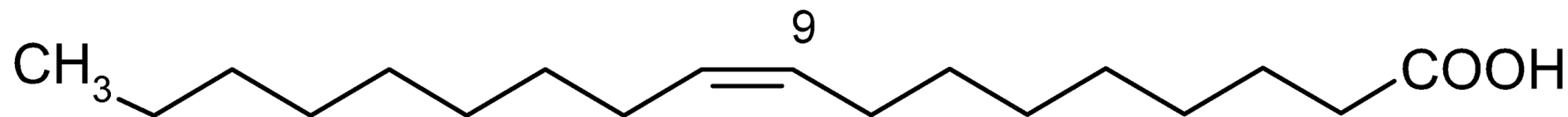


$C_{15}H_{31}COOH$ Пальмитиновая кислота (гексадекановая кислота)

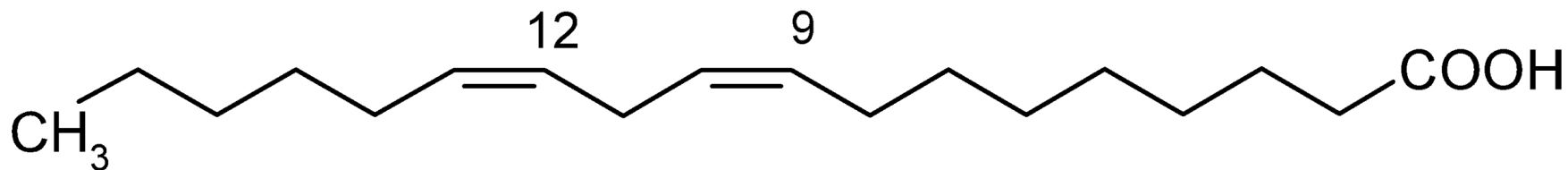


$C_{17}H_{35}COOH$ Стеариновая кислота (октадекановая кислота)

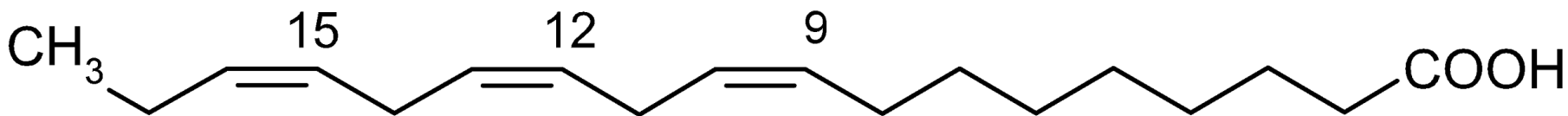
Высшие непредельные жирные кислоты



$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ Олеиновая кислота (цис-октадецен-9-овая кислота)



**$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ Линолевая кислота
(цис,цис-октадекадиен-9,12-овая кислота)**



**$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ α -Линоленовая кислота
(цис,цис,цис-октадекатриен-9,12,15-овая кислота)**

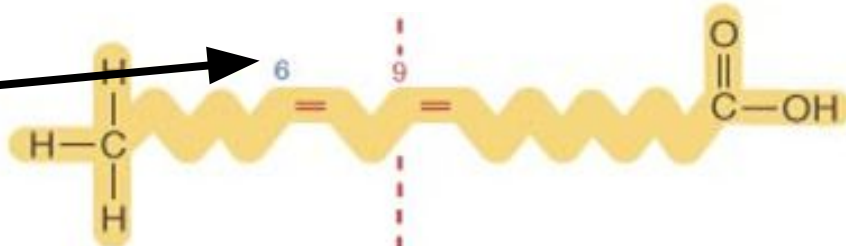
ω - Номенклатура

18:3 ω 3
(ω -3 ВЖК)



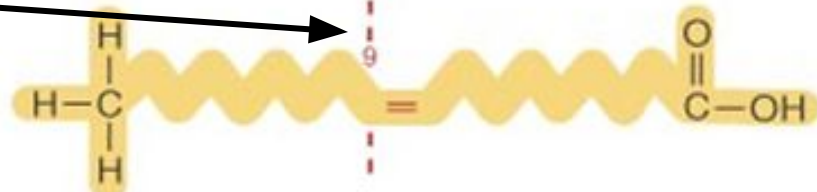
Линоленовая кислота

18:2 ω 6
(ω -6 ВЖК)



Линолевая кислота

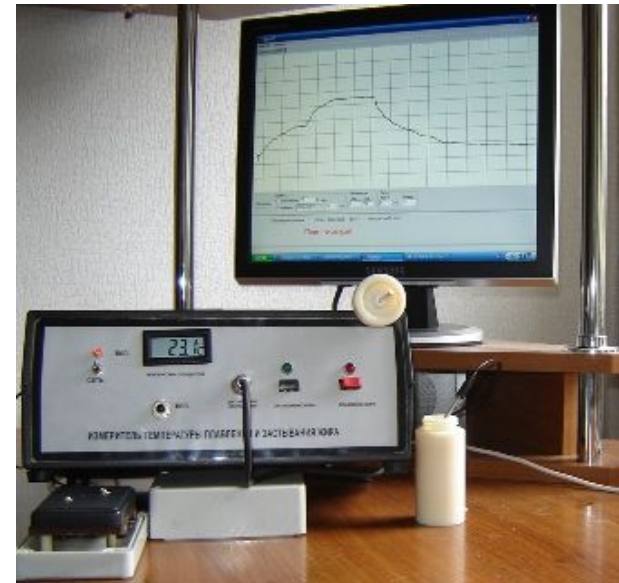
18:1 ω 9
(ω -9 ВЖК)



Олеиновая кислота

Отсчет положения двойных связей производится от ω -метильной группы.

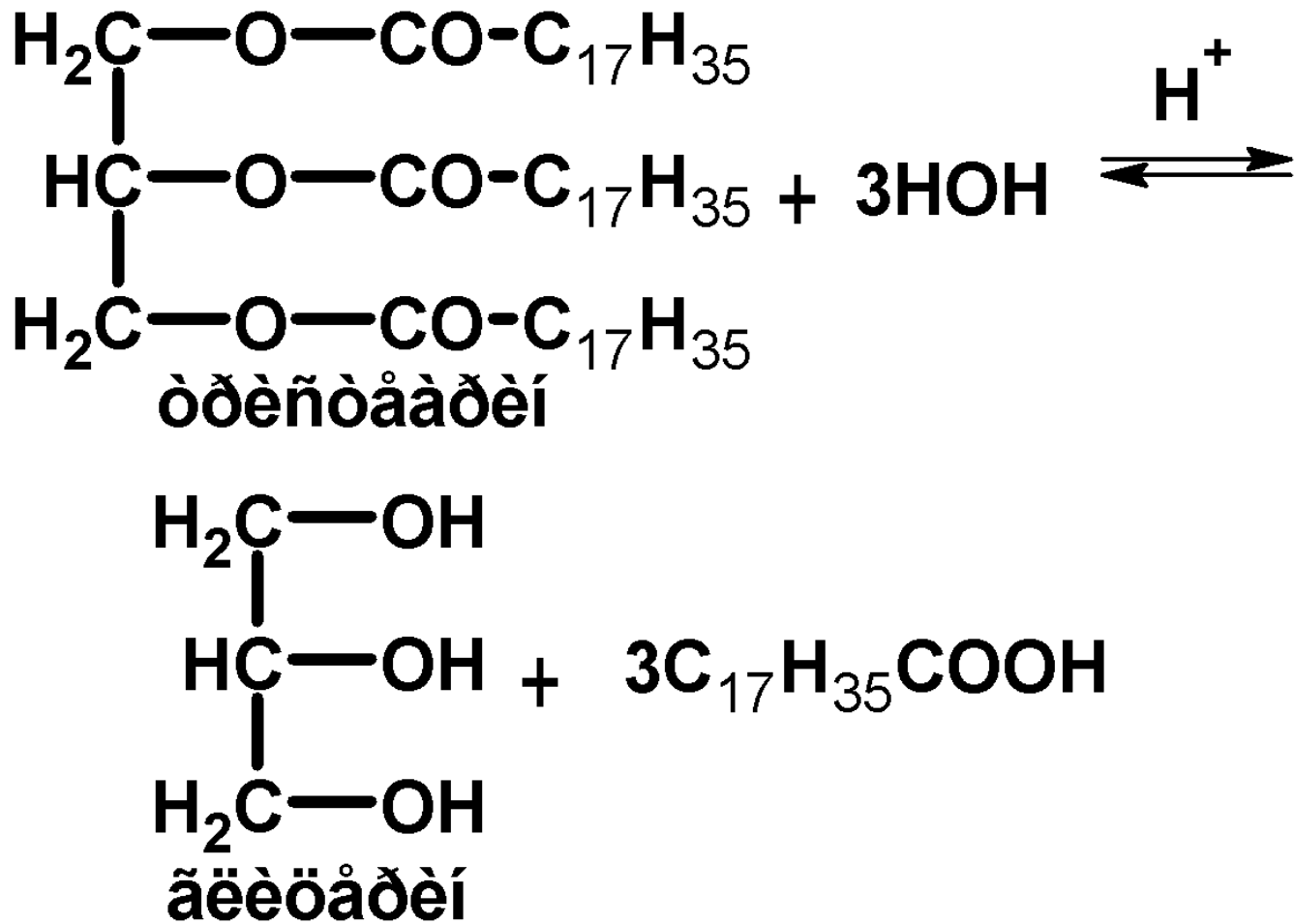
Характерным для многих жиров является наличие двойной температуры плавления: жир плавится при некоторой температуре, затем затвердевает и повторно плавится уже при более высокой температуре. Так трипальмитоилглицерин плавится при 43°C , а повторно при 65°C . Тристеароилглицерин – при 55° и 72° , а триолеоилглицерин имеет три точки плавления – -32° , -13° и -5.5° .



Измеритель температуры плавления жира

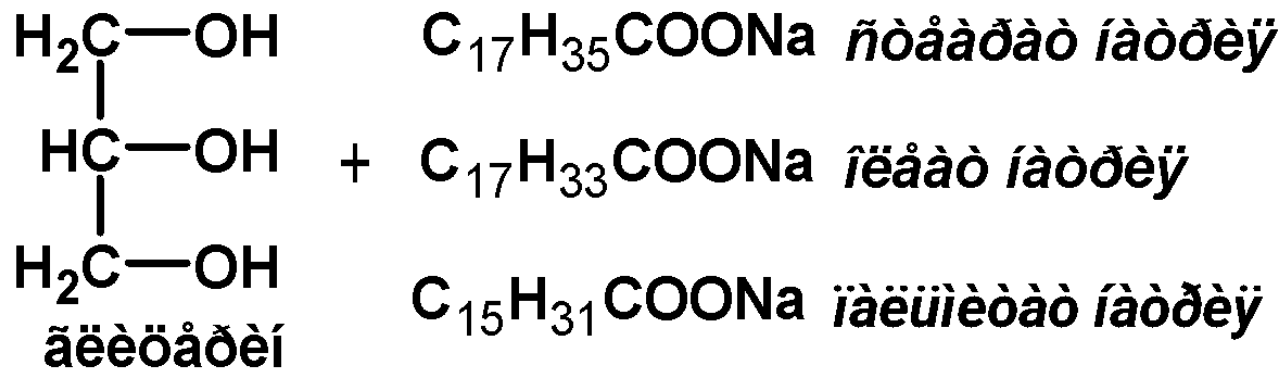
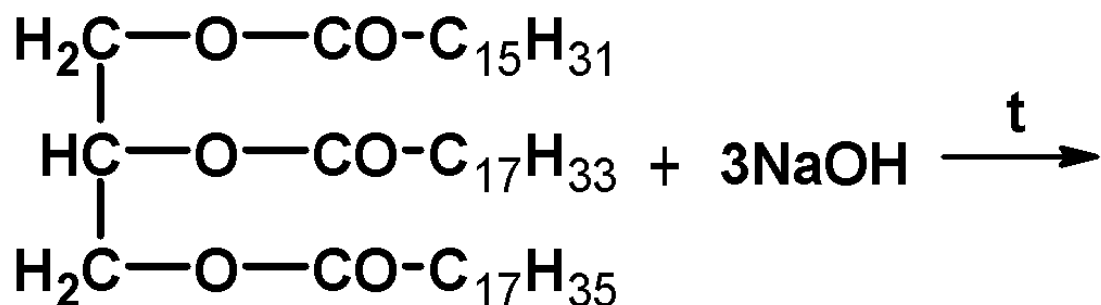
Химические свойства триацилглицеролов

1. Кислотный гидролиз (образуются глицерол и ВЖК):

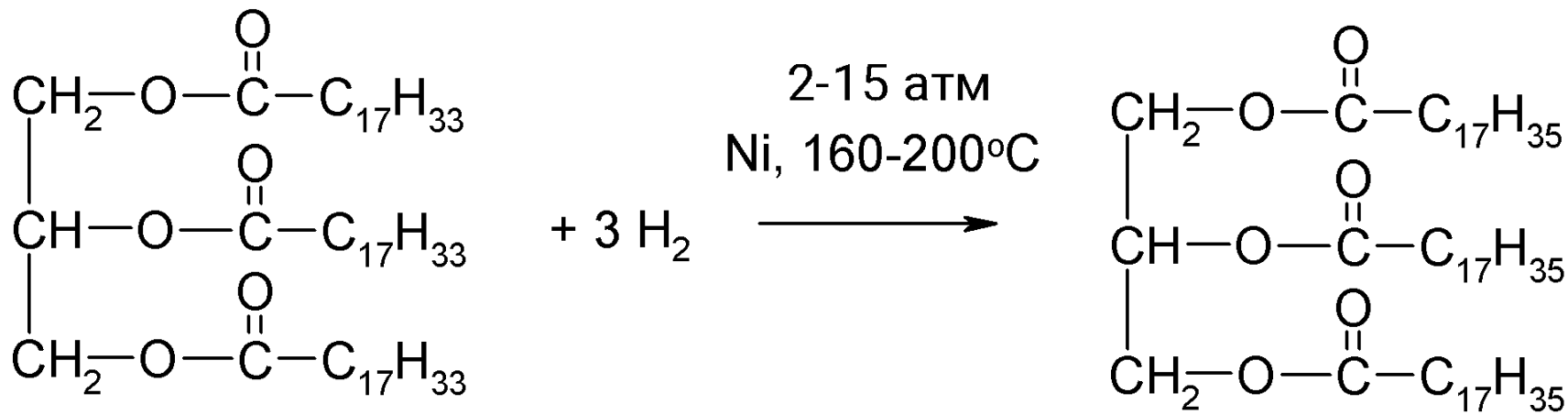


2. Ферментативный гидролиз (ферменты желчи – липазы). В химизме аналогичен кислотному гидролизу.

3. Щелочной гидролиз (образуются глицерол и соли ВЖК – мыла).



4. Гидрогенизация

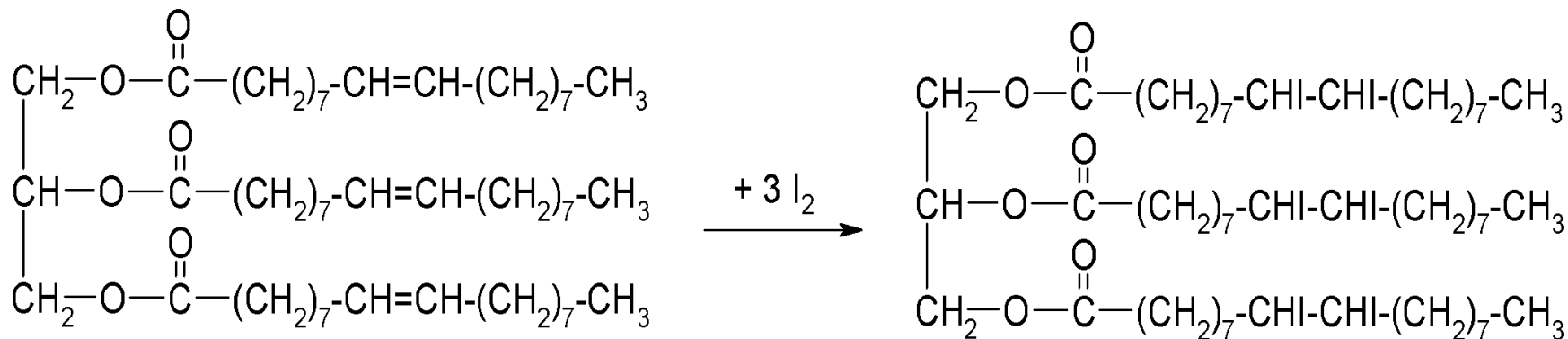


Триолеoilглицерин

Тристеарoilглицерин

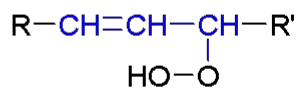
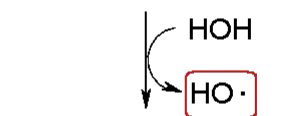
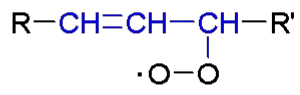
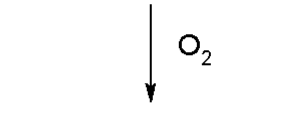
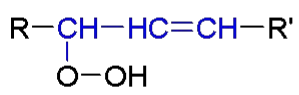
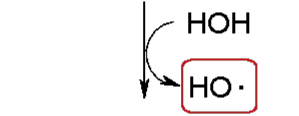
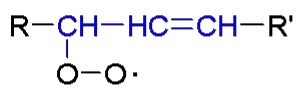
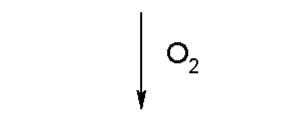
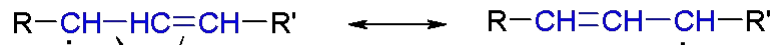
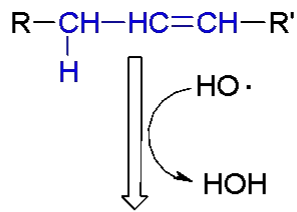
При гидрогенизации масел частично образуются транс-жиры. Есть данные о связи даже следовых количеств транс-жиров с онкологическими заболеваниями, диабетом, болезнями печени и др.

5. Присоединение иода



**Реакция лежит в основе определения
иодного числа масел.**

Химические свойства
триацилглицеролов



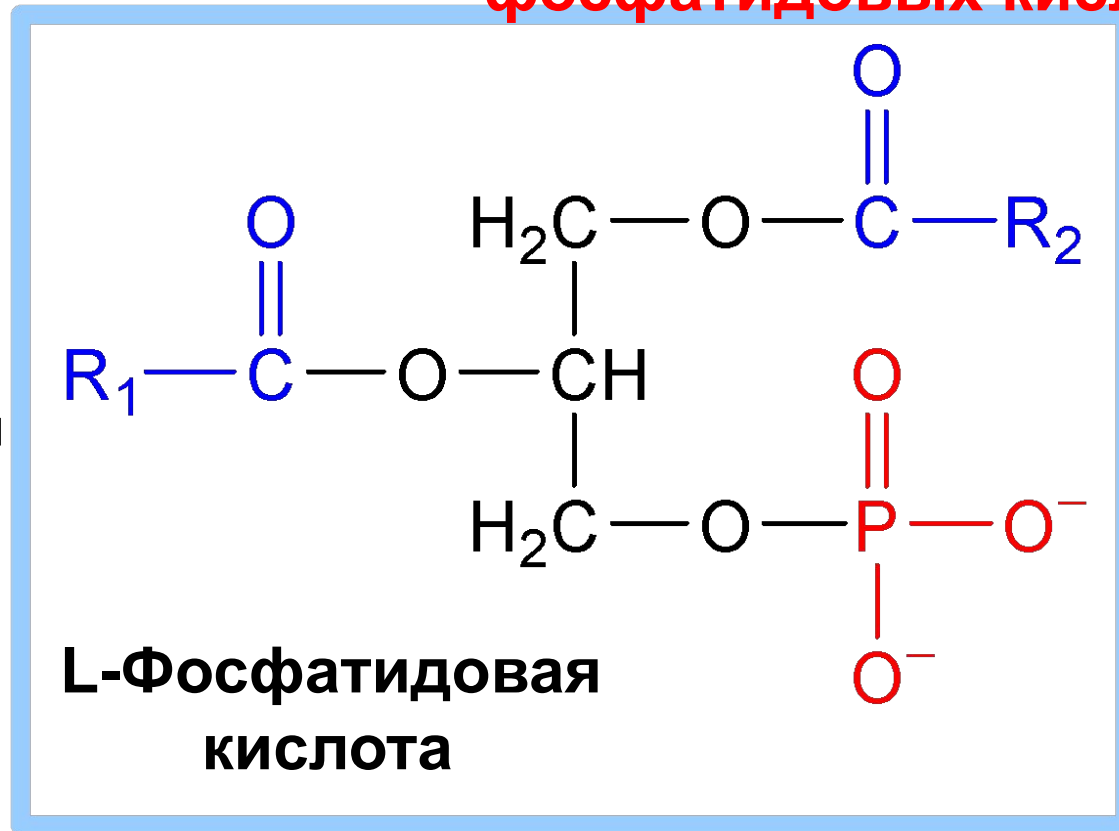
6. Окисление -
пероксидное окисление
липидов (ПОЛ).

Основным субстратом ПОЛ являются полиненасыщенные цепи жирных кислот клеточных мембран и липопротеинов. Процесс играет важную физиологическую роль. Однако интенсификация ПОЛ приводит к накоплению клеточных дефектов.

СЛОЖНЫЕ ЛИПИДЫ

Фосфолипиды – содержат остаток H_3PO_4 .

Наиболее распространены **глицерофосфолипиды**
– производные **L-фосфатидовых кислот**.

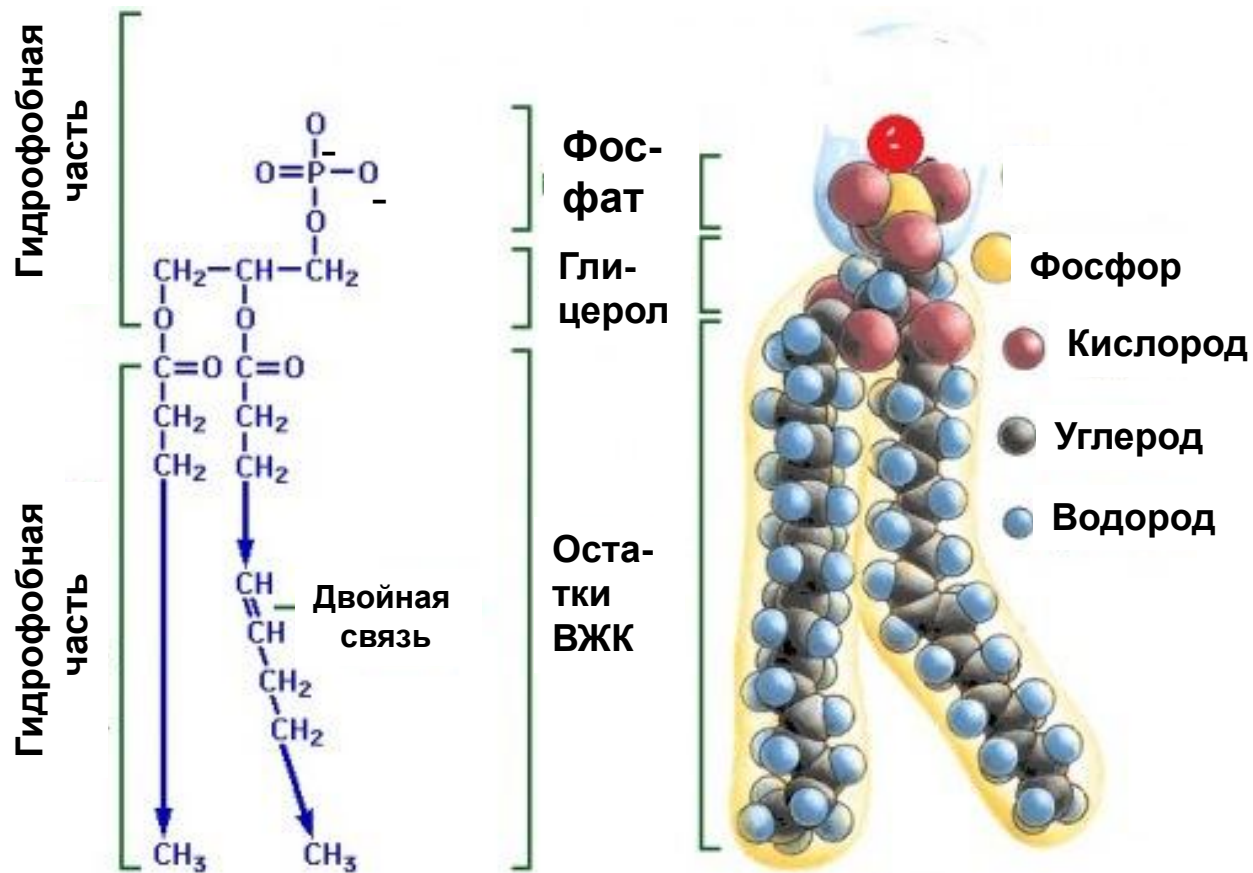


R1 -остаток
непредельной
ВЖК

R2-остаток
предельной
ВЖК

L-Фосфатидовая
кислота

L-Фосфатидовая кислота



L-Фосфатидовая кислота является поверхностно-активным веществом.

Глицерофосфолипиды

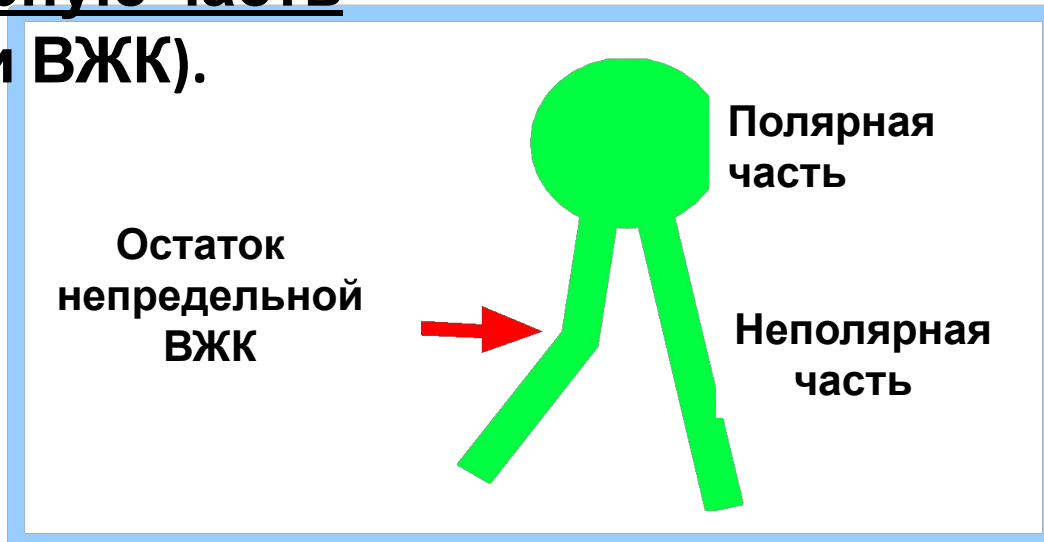
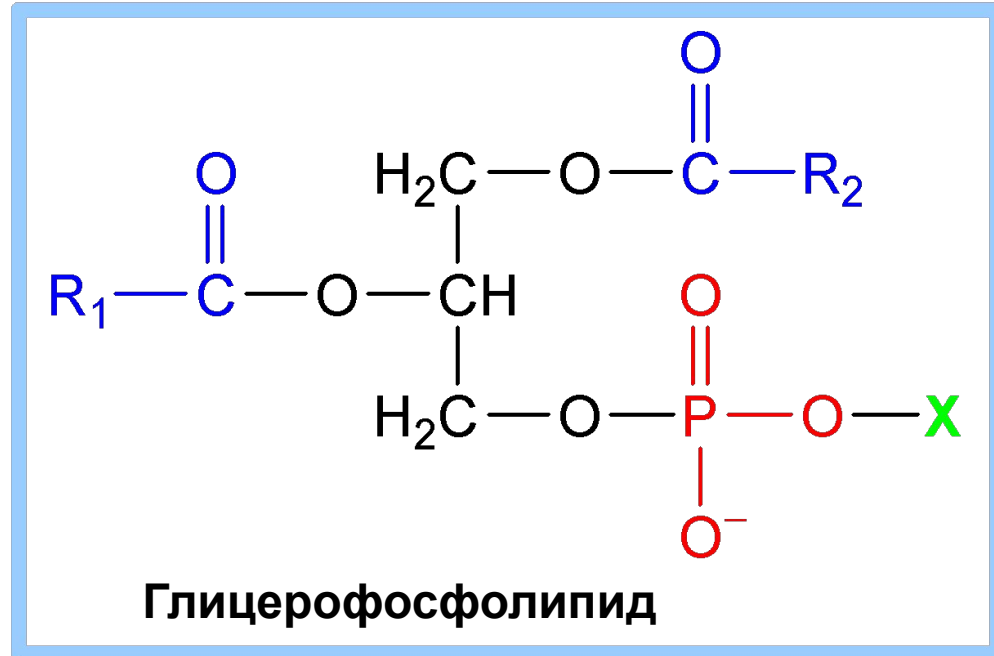
Глицерофосфолипид включает:

полярную часть

(остаток глицерола, карбонильные и фосфатная группы, полярная группировка -X);

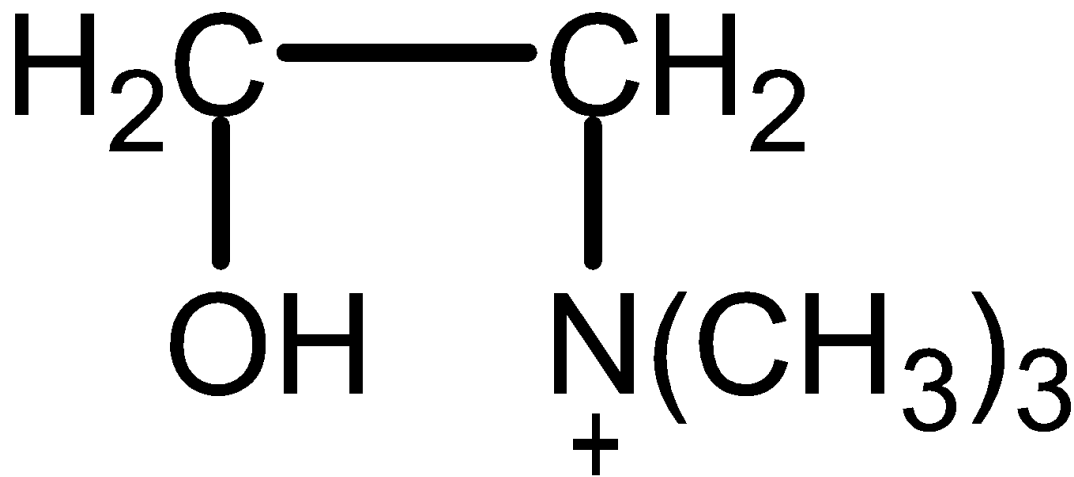
неполярную часть

(остатки ВЖК).



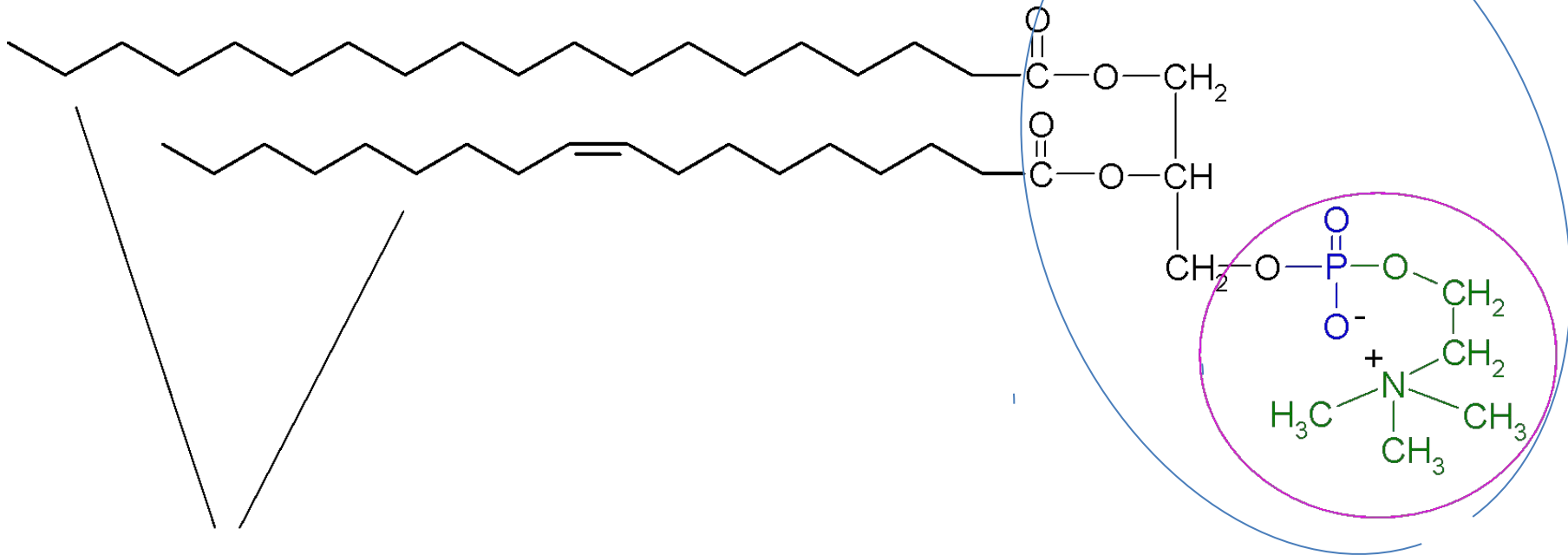
Классификация глицерофосфолипидов

1. Фосфатидилхолины (лецитины) – производные L-фосфатидовых кислот и холина.



Холин

Фосфолипиды



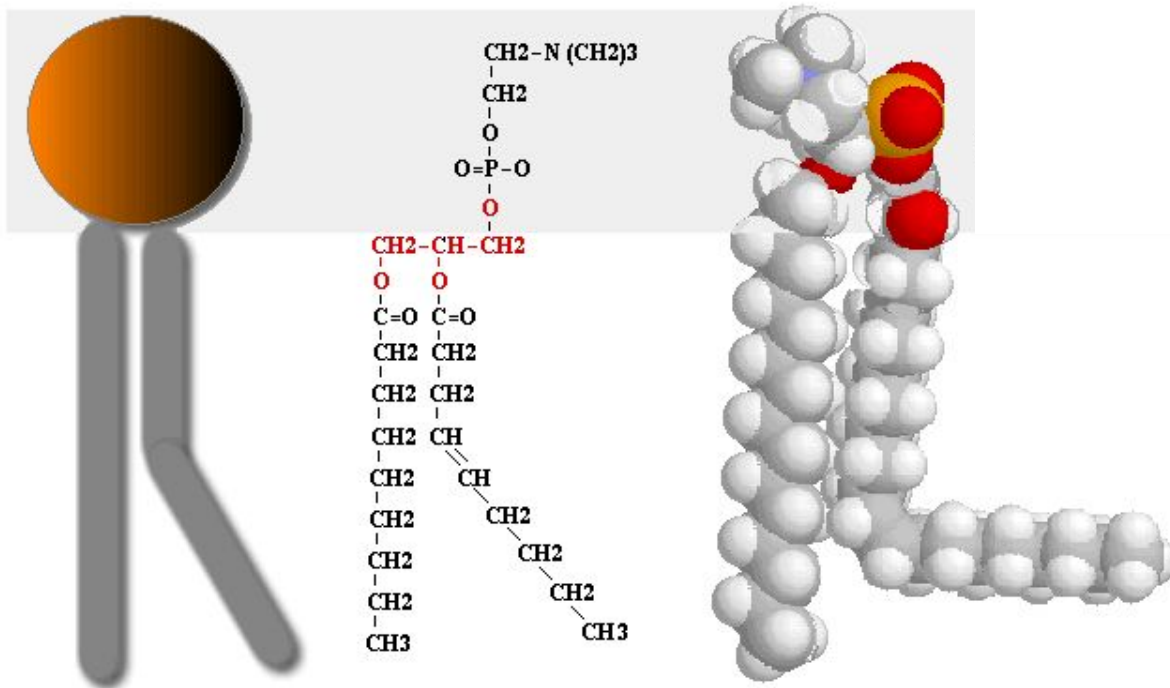
Гидрофобные “хвосты”

Гидрофильная “голова”

**Лецитины являются
поверхностно- активными
веществами.**

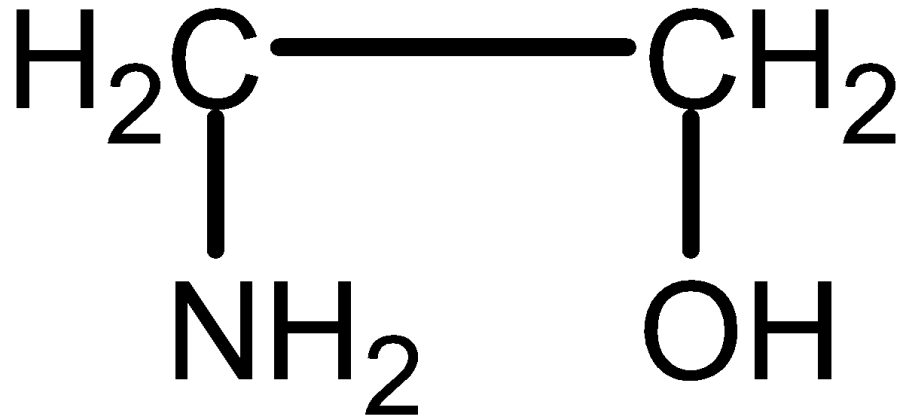
Глицерофосфолипиды

Глицерофосфолипиды похожи на «девушек, у которых ноги растут прямо от ушей; ноги — это две длинные углеводородные цепи (их часто называют хвостами), а над ними - маленькая голова». Голова легко растворяется в воде в отличии от ног, которые предпочитают масла и



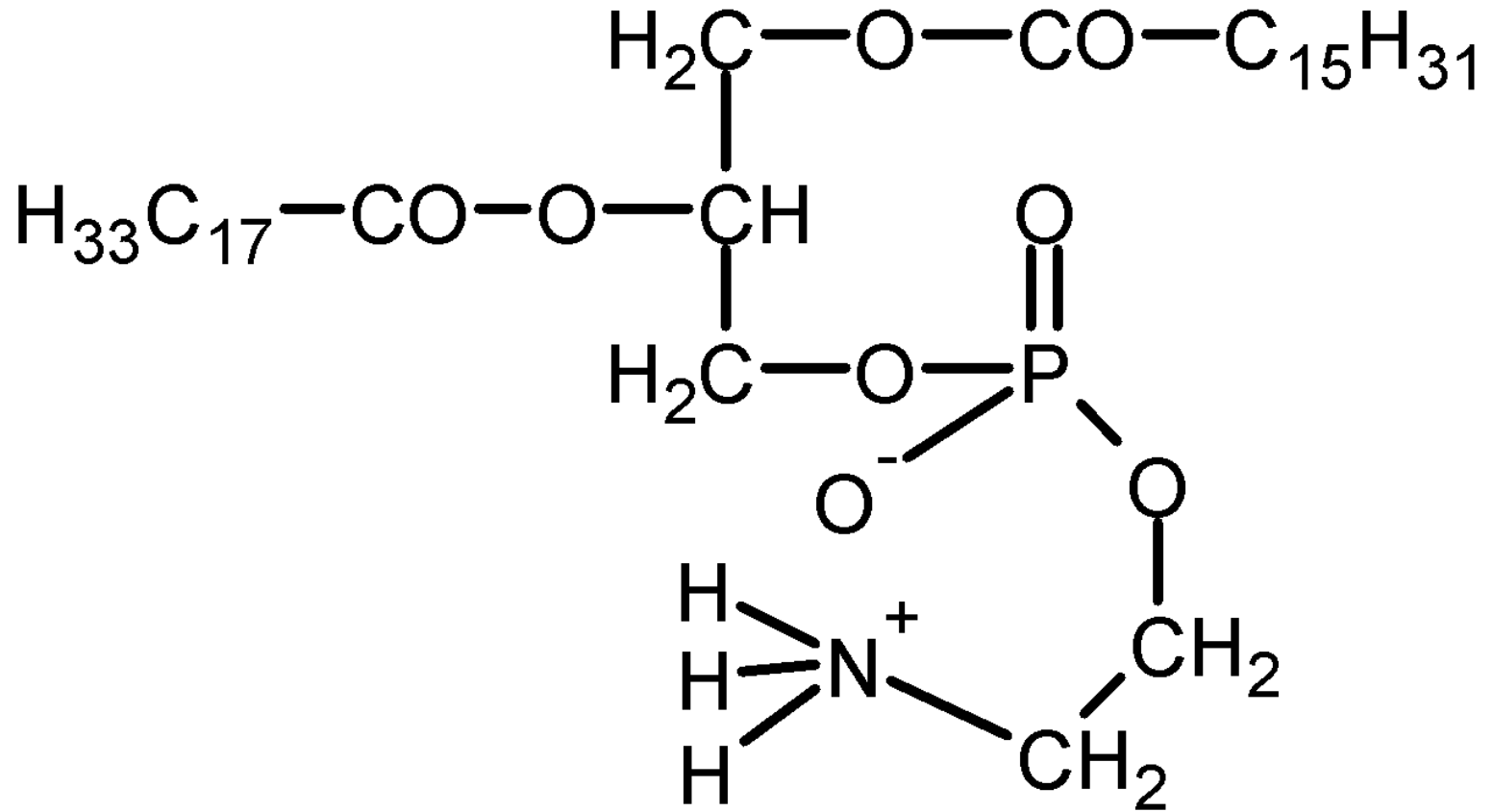
2. Фосфатидилэтаноламины

(коламинкефалины) - производные L-фосфатидовых кислот и этаноламина.



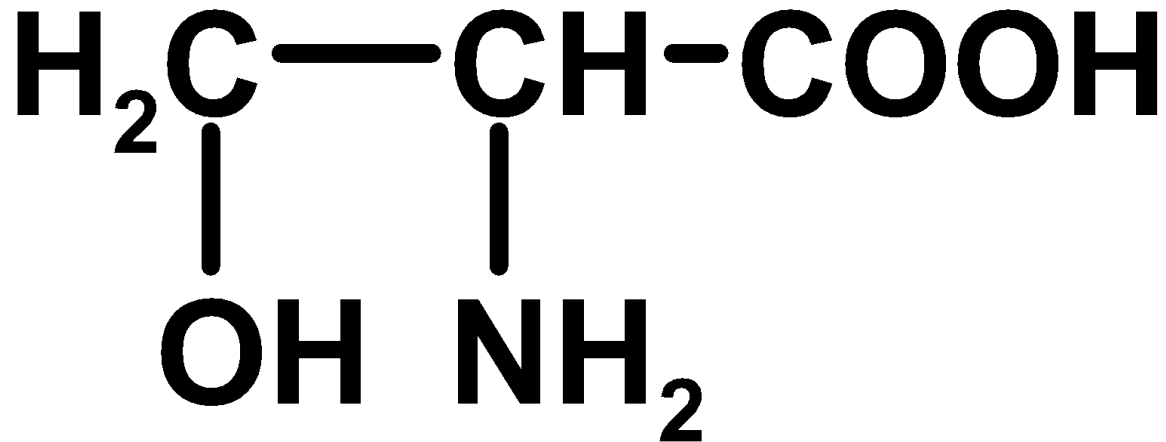
ýòàíîëàìèí

Глицерофосфолипиды



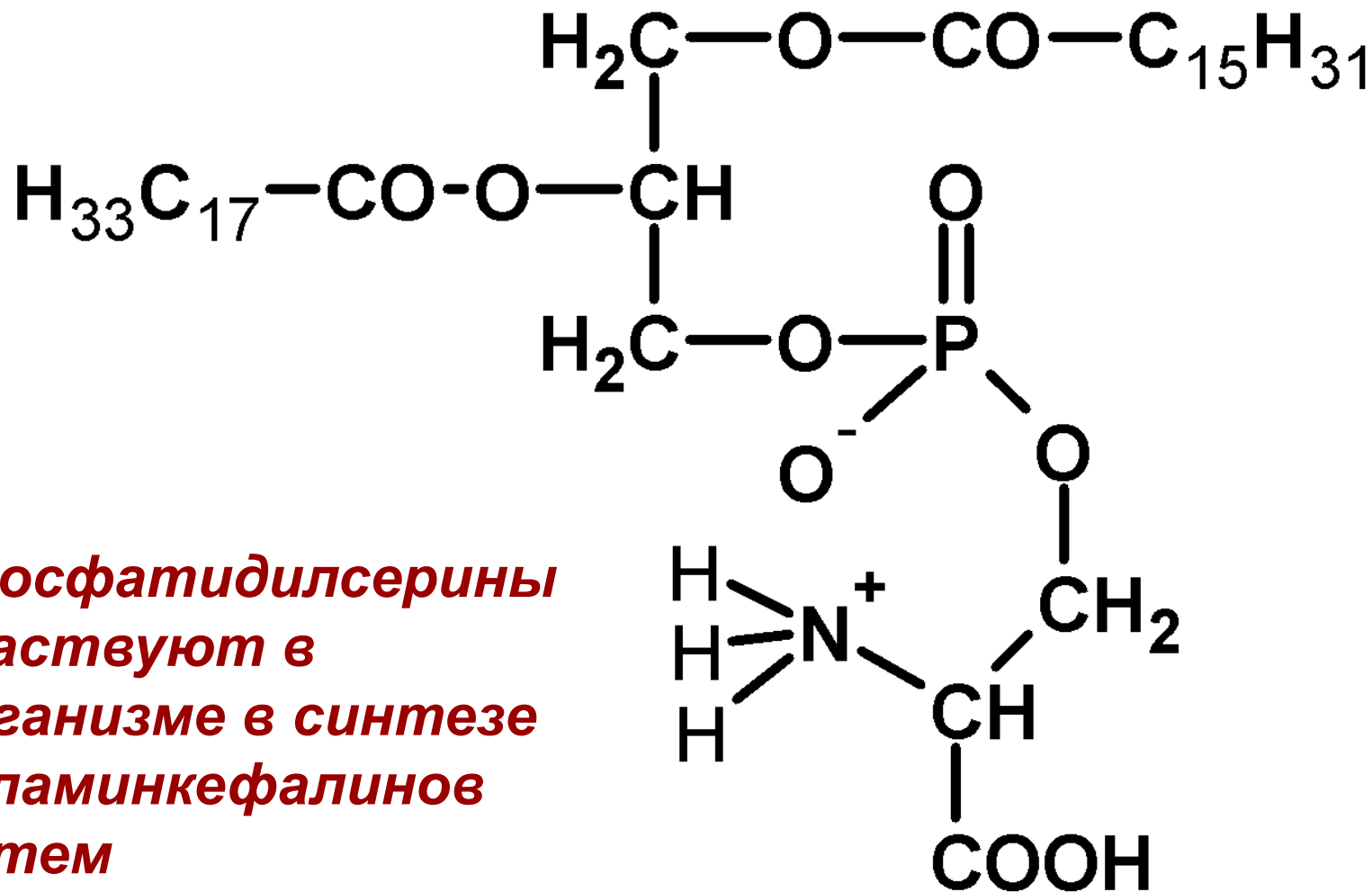
êîëàìèíêâôâëèí

**3. Фосфатидилсерины (серинкефалины)-
производные L-фосфатидовых кислот и
аминокислоты серин.**



Серин

Глицерофосфолипиды

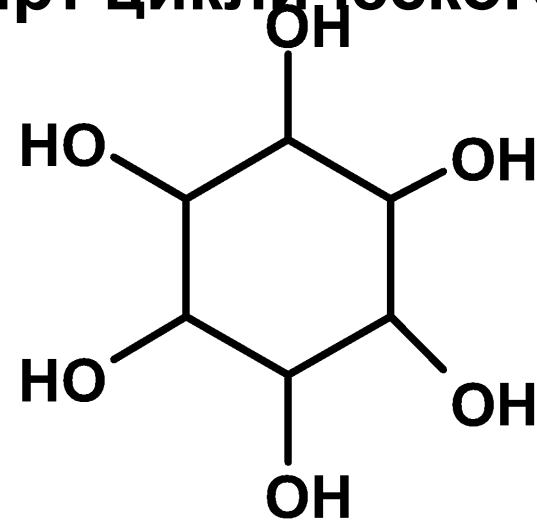


Фосфатидилсерины
участвуют в
организме в синтезе
коламинкефалинов
путем
декарбоксилирования.

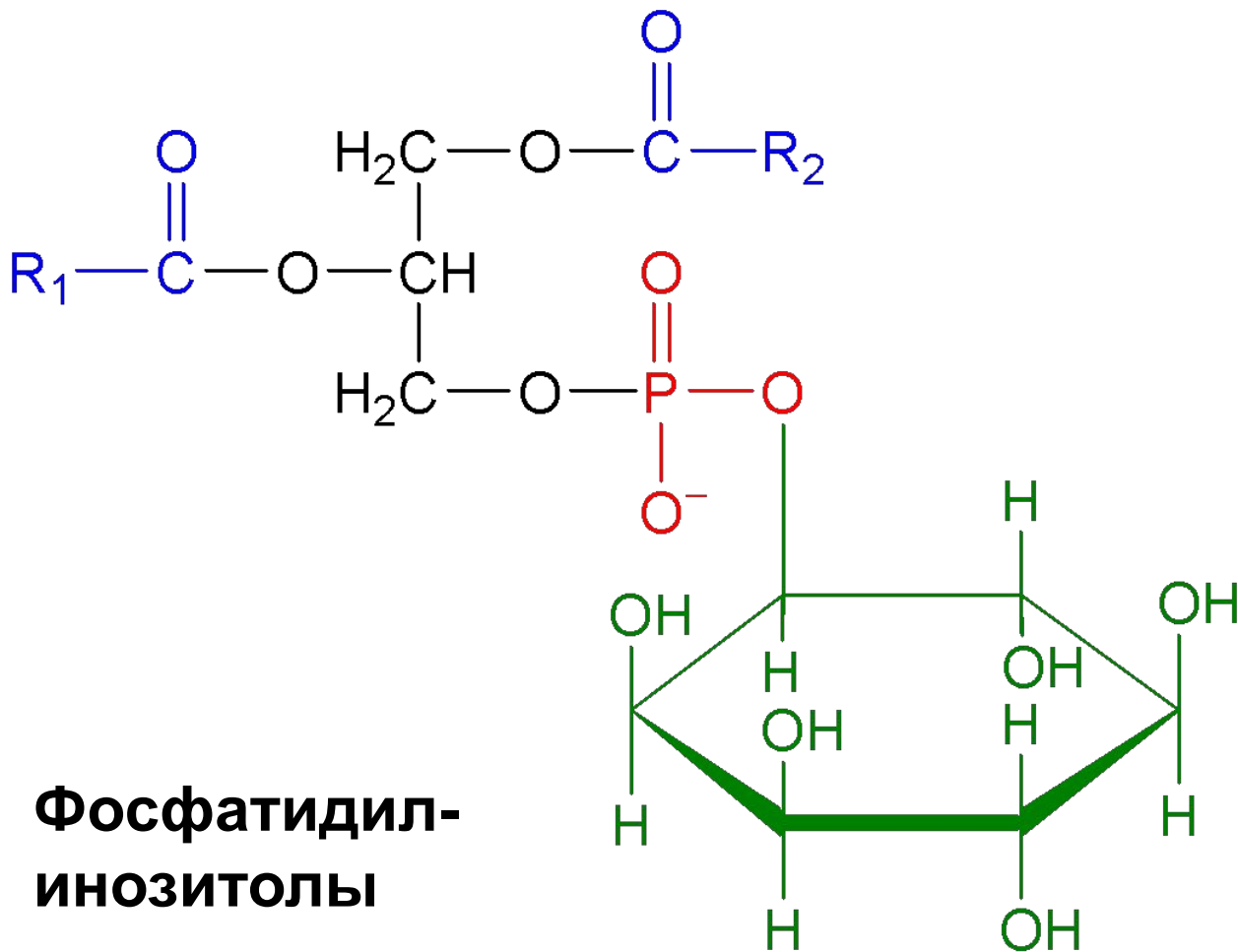
4. Фосфатидинозитолы - производные L-фосфатидовых кислот и спирта инозитола (инозита).

Инозитол - многоатомный спирт циклического строения.

Фосфатидинозитолы содержатся в ткани мозга, обуславливают процессы, связанные с общим обменом липидов, белков и углеводов, относятся к кислым глицерофосфолипидам.



Глицерофосфолипиды



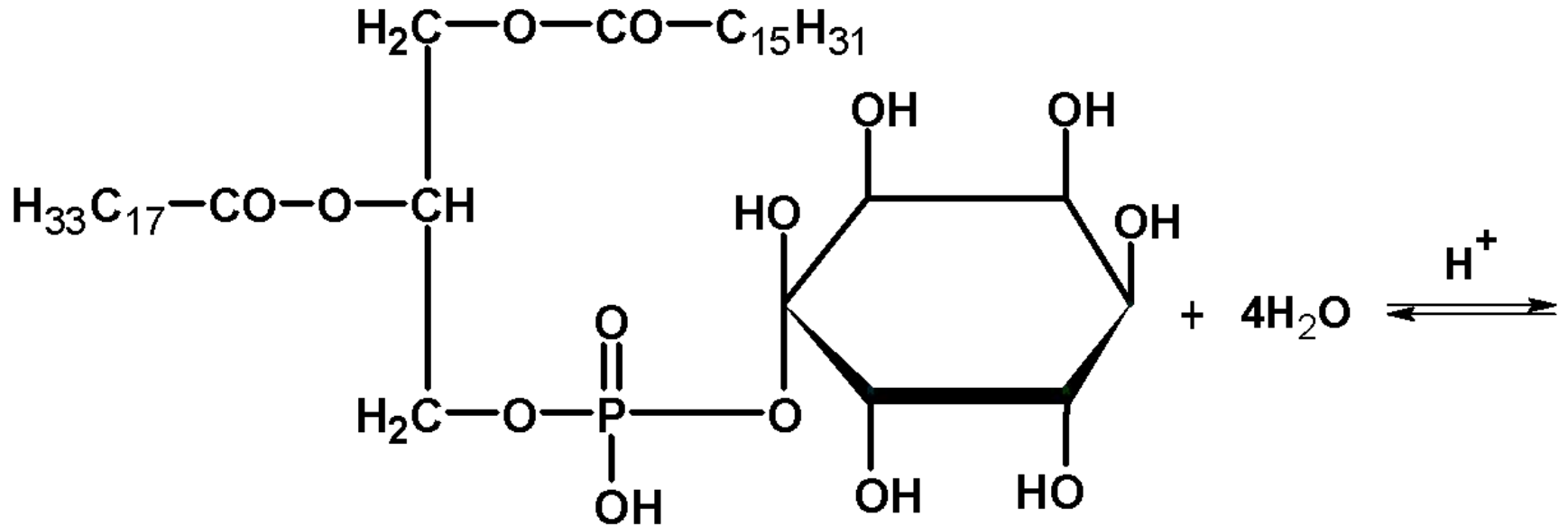
Фосфолипиды

Фосфолипиды могут использоваться в качестве фарм. препаратов.

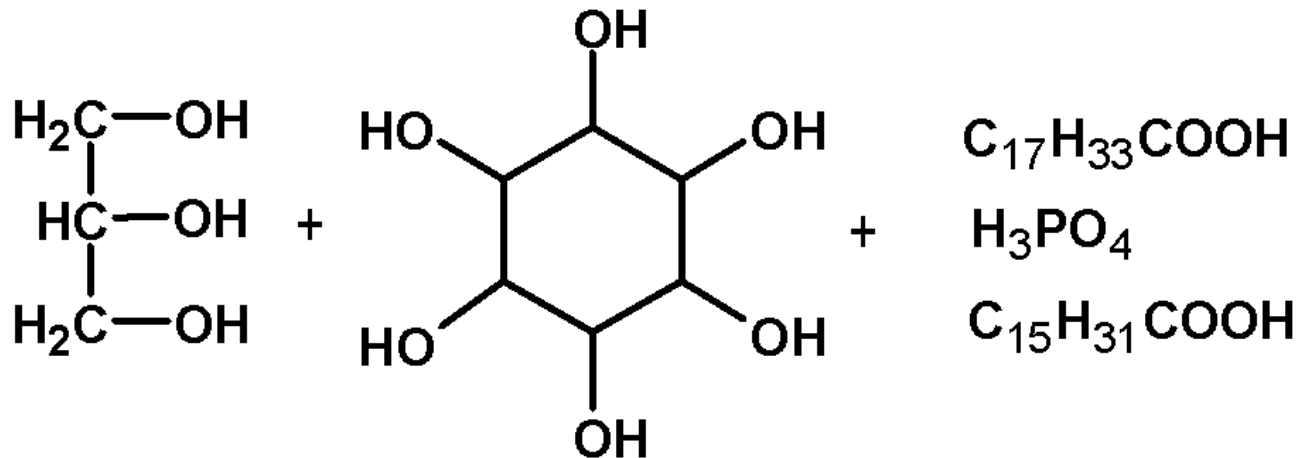


Химические свойства фосфолипидов

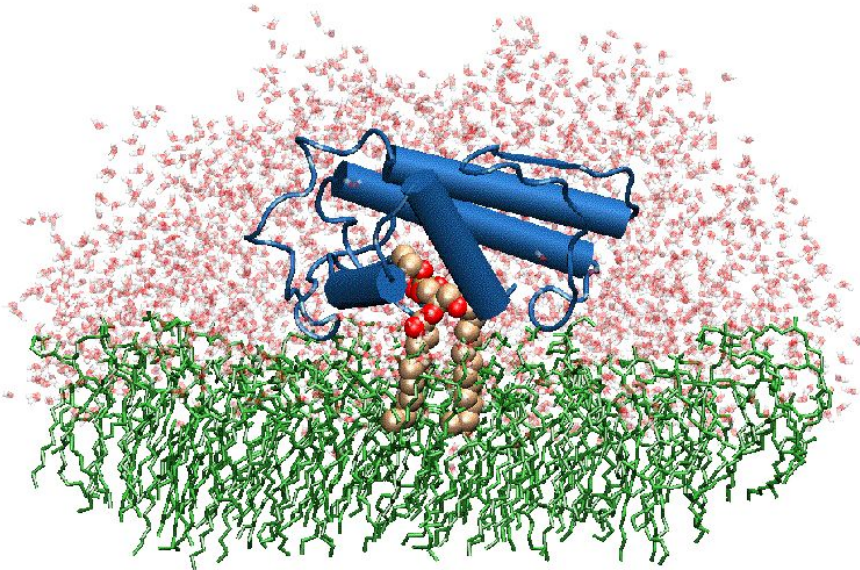
1) Кислотный гидролиз:



Фосфатидилинозитол

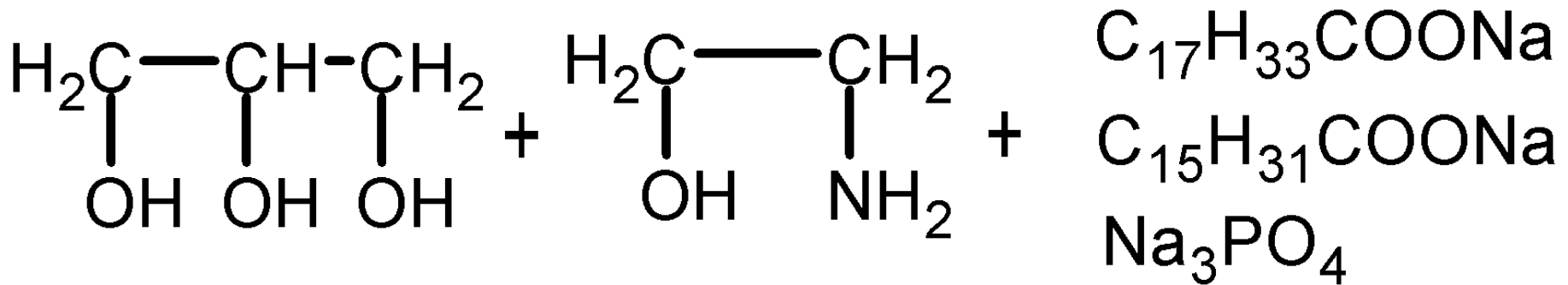


2. Ферментативный гидролиз (фермент желчи – липаза) в химизме аналогичен кислотному.

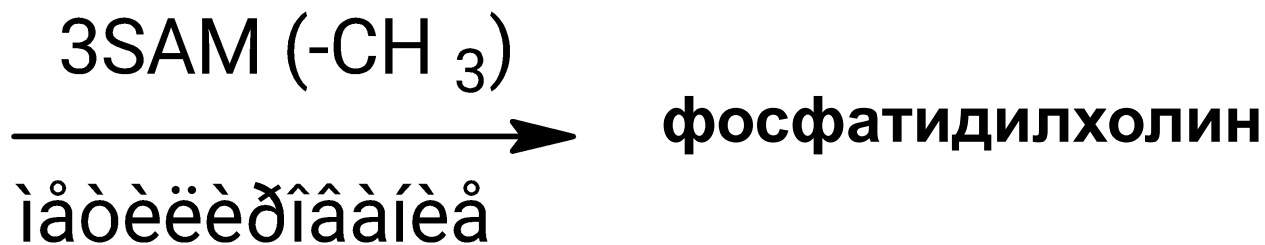
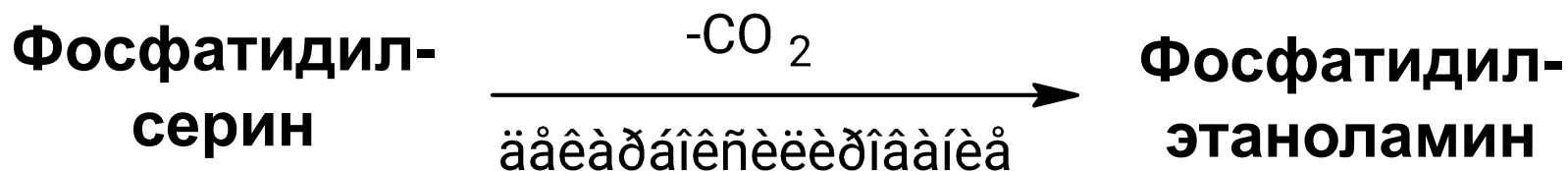


Фосфолипазы A2 гидролизуют фосфолипиды плазматической мембраны. При этом высвобождается арахидоновая кислота, из которой синтезируются эйкозаноиды: простагландины, простациклины, тромбоксаны и лейкотриены.

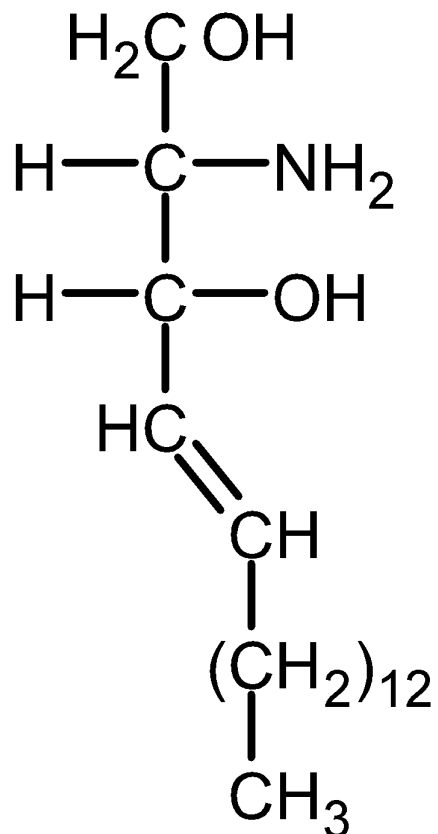
3) Щелочной гидролиз:



4) фосфолипиды в ходе метаболизма могут переходить друг в друга:



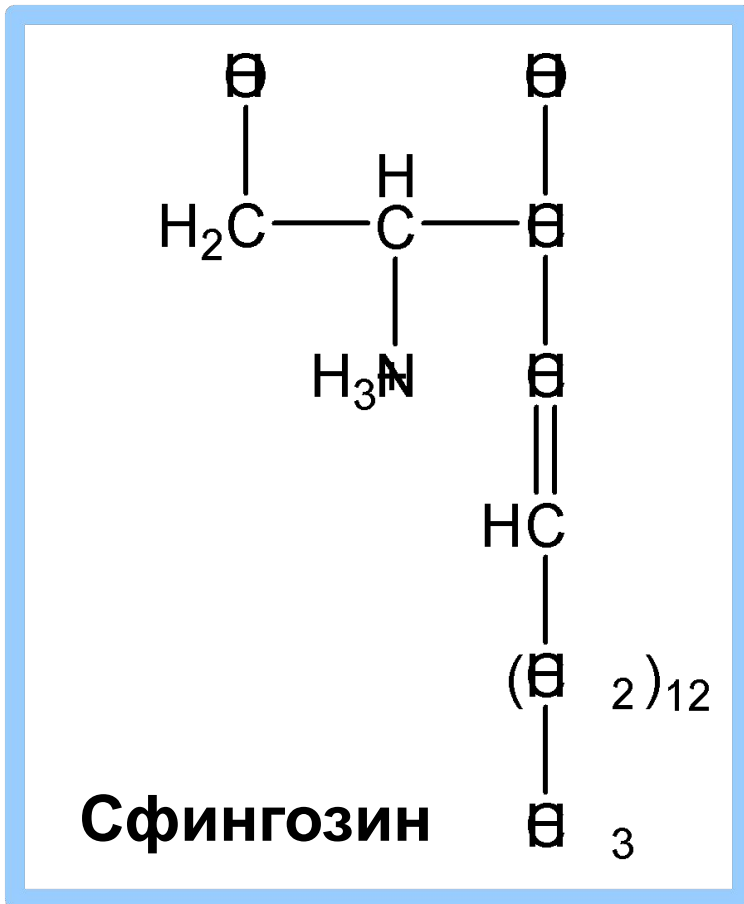
Сфинголипиды



Сфингозин

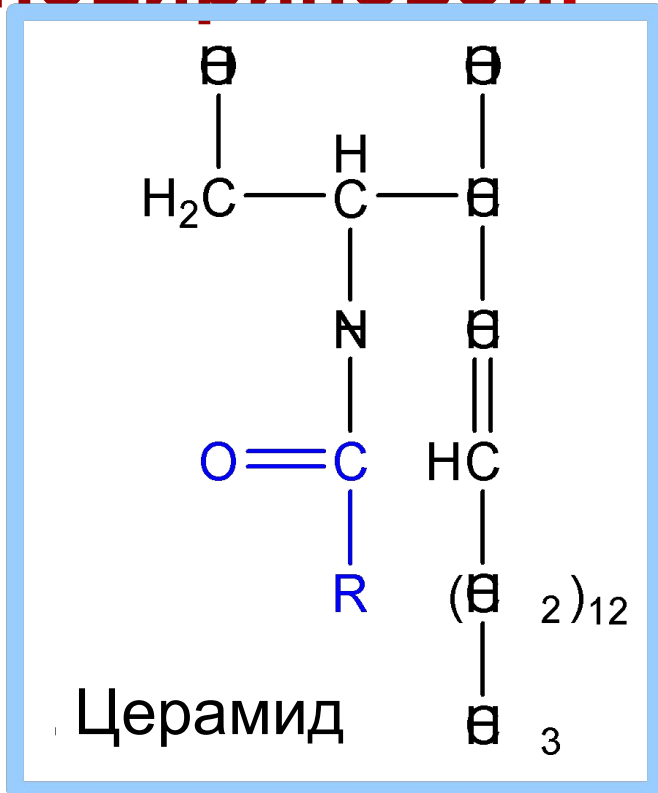
**Сфинголипиды -
производные
ациклического
ненасыщенного
двухатомного спирта –
сфингозина.**

Сфинголипиды



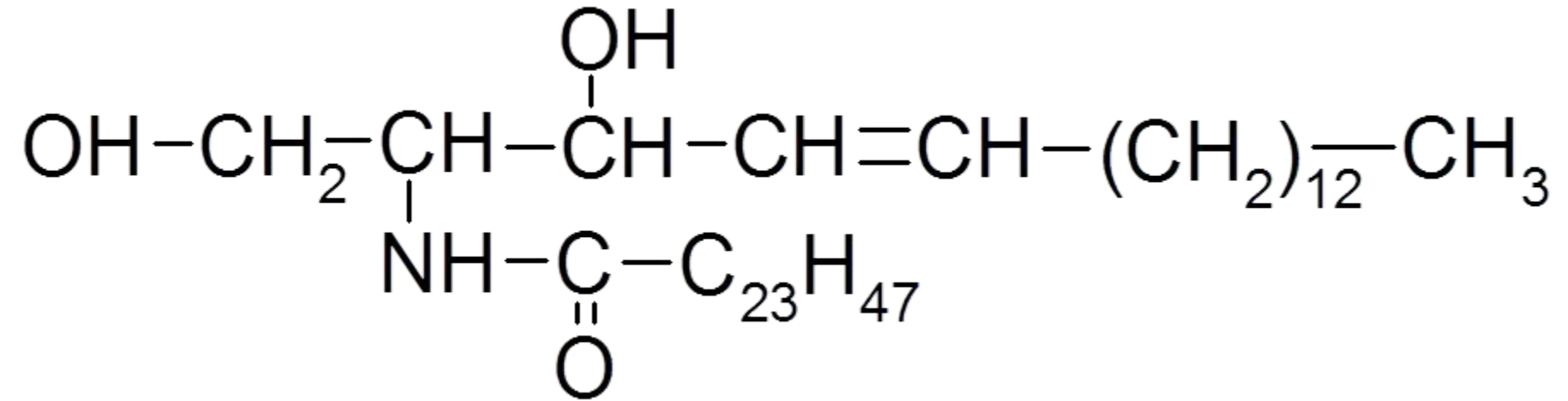
При кислотности крови pH = 7,34 амино-группа в сфингозине ионизирована.

В состав сфинголипидов входят N-ацилированные производные сфингозина и ВЖК, например ЛИГНОЦИРИНОВОЙ:



Церамиды

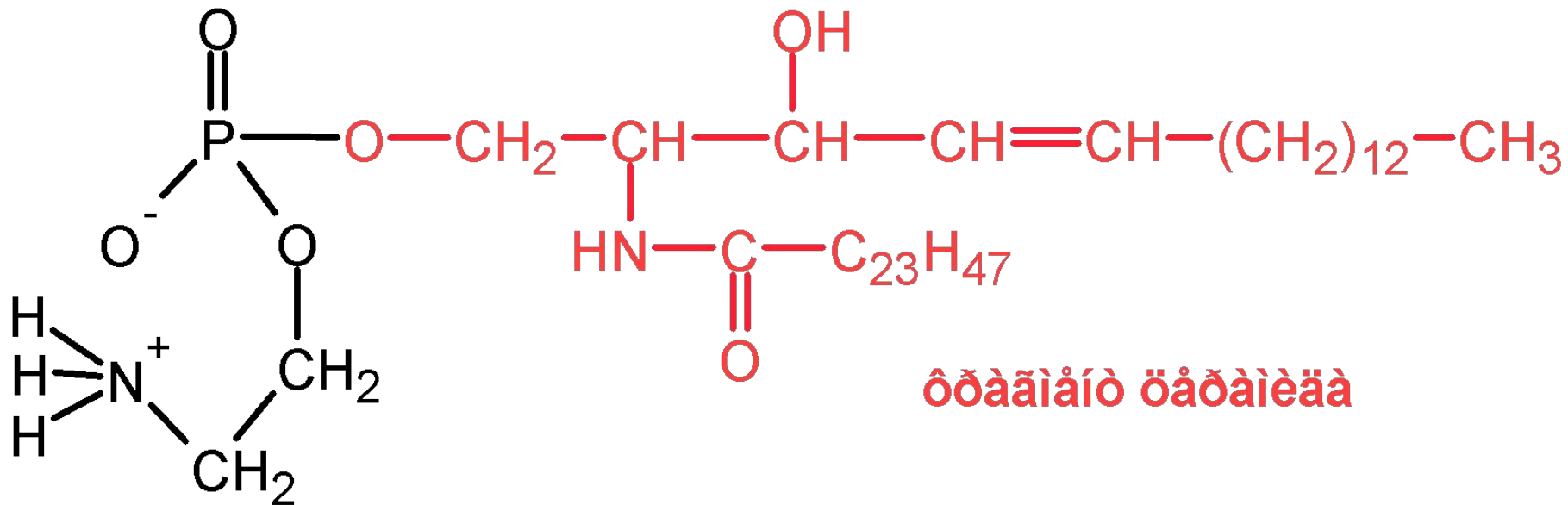
Пример: N-ацилированное производное сфингозина и лигноцириновой кислоты:



Церамид

Сфингомиелины

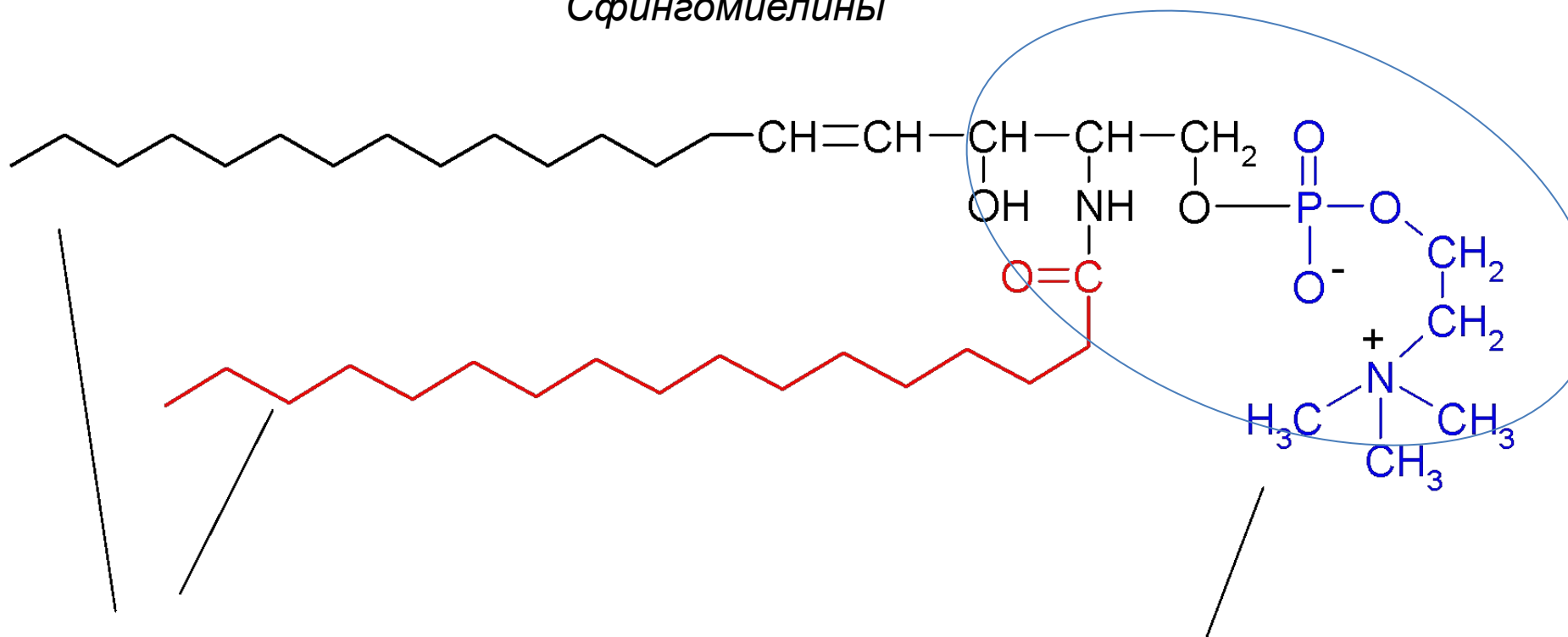
Сфингомиелины включают остаток церамида и фосфорилхолина. В них группа -ОН у С-1 церамида ацилирована фосфорилхолиновой группировкой (поэтому их относят к фосфолипидам).



ôǎãíáíò ôîñôàòèäèë-õîëëíà

ôǎãíáíò ôǎǎàìèäà

Сфингомиелины

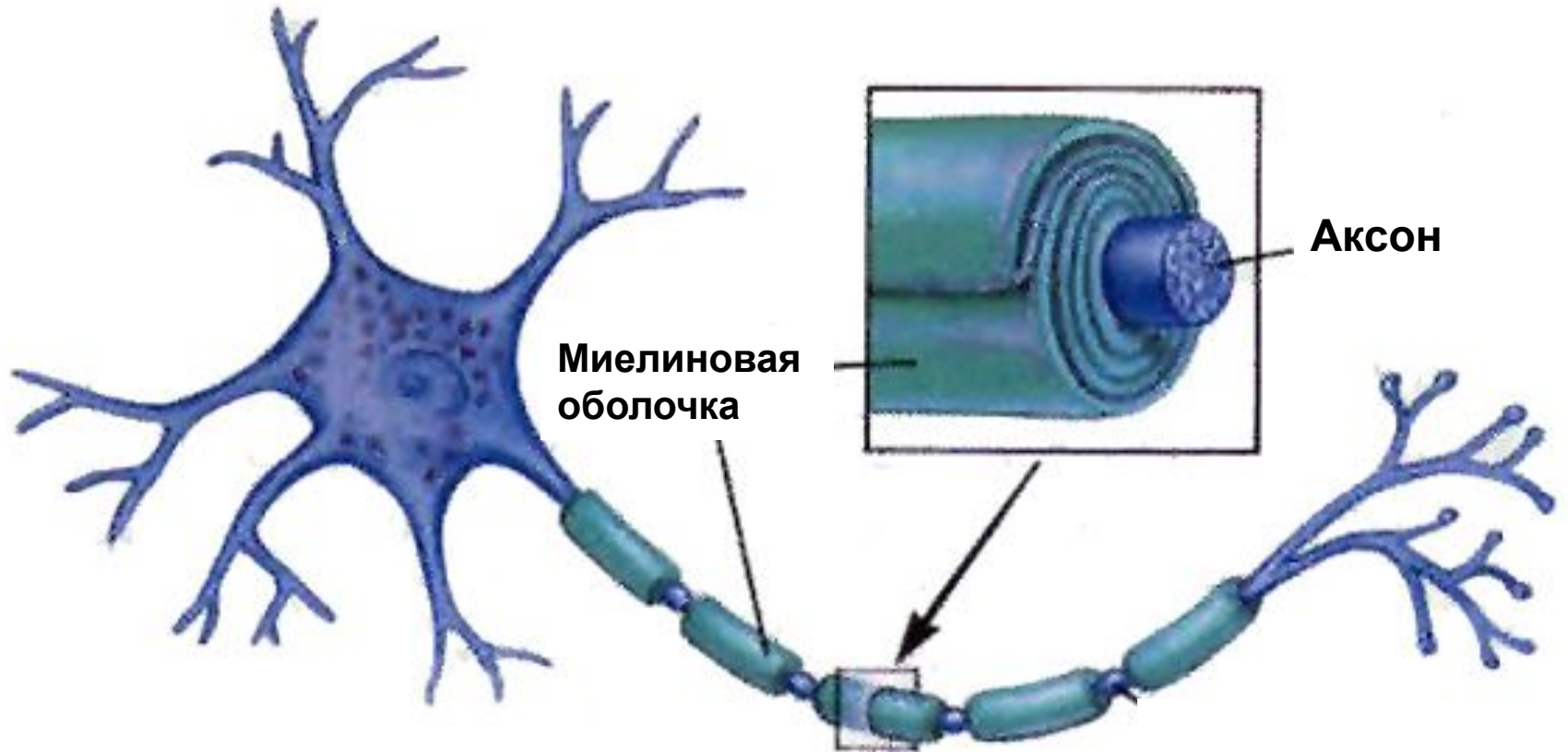


Гидрофобные “хвосты”

Гидрофильная “голова”

**Сфингомиелины являются
поверхностно- активными веществами.**

Сфингомиелины



Сфингомиелины обнаружены в клетках нервной ткани.

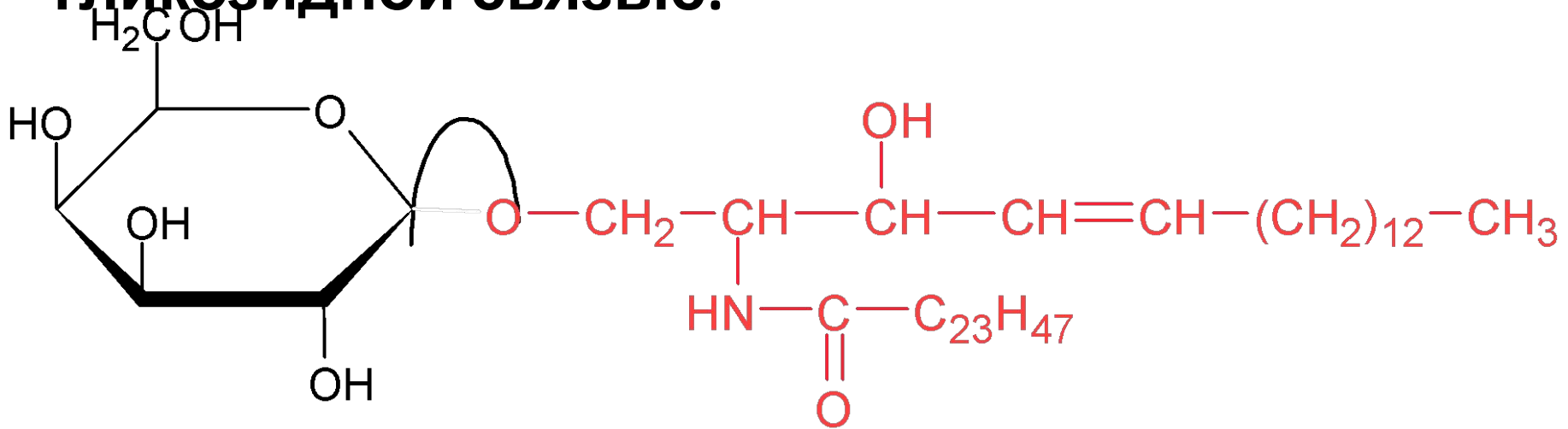
ГЛИКОЛИПИДЫ

Гликолипиды - сложные липиды, в состав которых входят остаток церамида, а также углеводные компоненты.

Они не содержат фосфорную кислоту и связанные с ней азотистые основания.

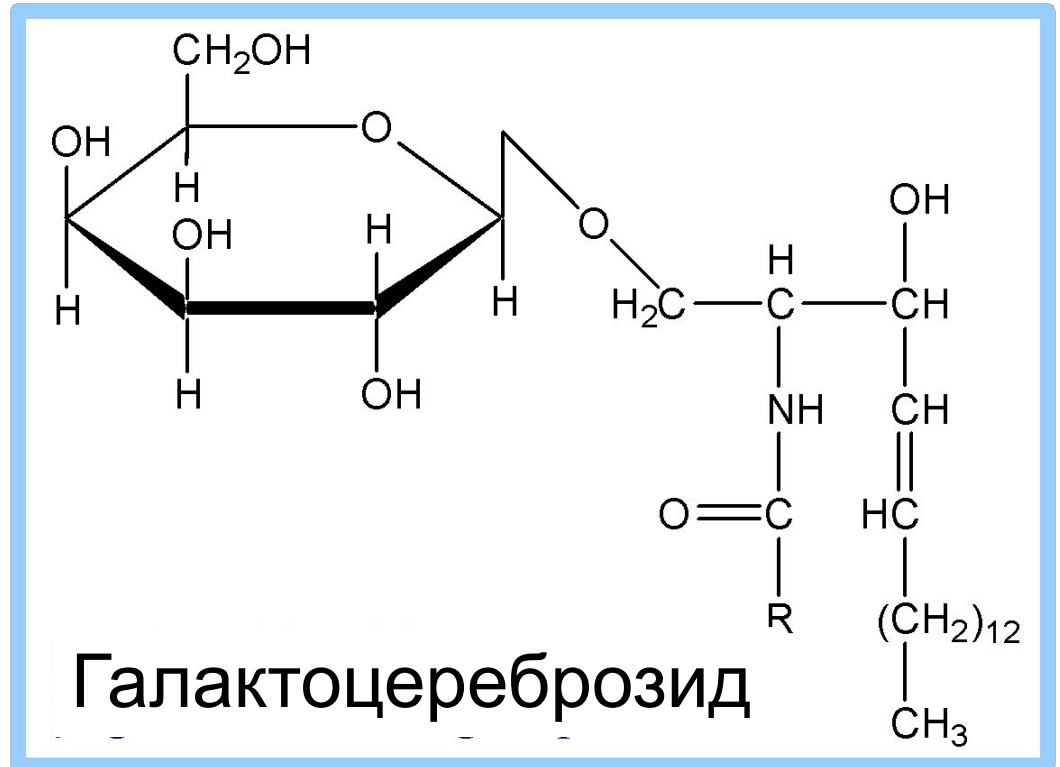
Гликолипиды

1. Цереброзиды. Они включают остаток церамида и моносахарида (D-глюкоза, D-галактоза), которые соединены β -гликозидной связью.



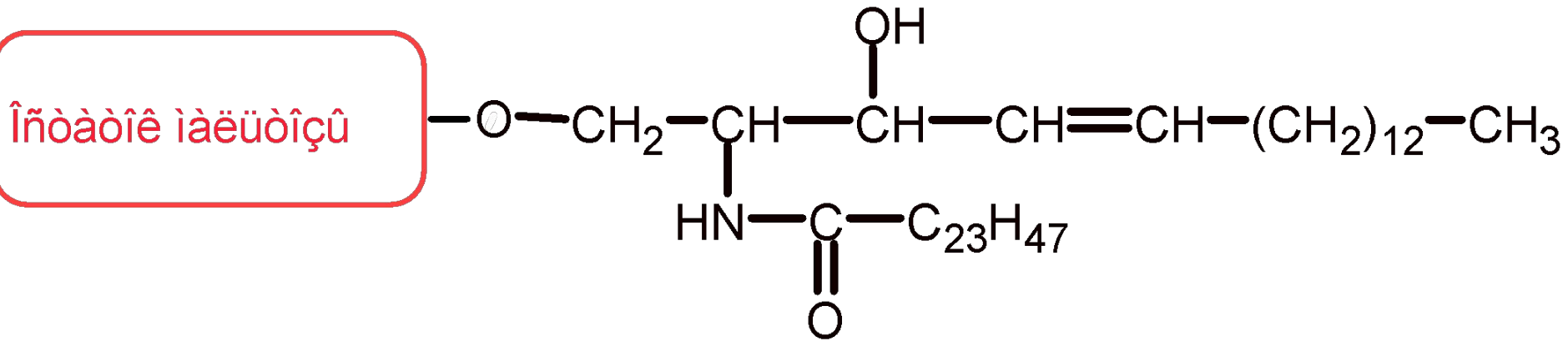
Цереброзиды

**Галактоцереброзиды
входят в состав
оболочек нервных
клеток.**



Гликолипиды

2. Ганглиозиды. Они включают остаток церамида и олигосахарида (например, лактозы или мальтозы), соединённых β -гликозидной связью.



Ганглиозиды содержатся в сером веществе мозга.

Биологическая роль липидов

1. Основные компоненты клеточных мембран.

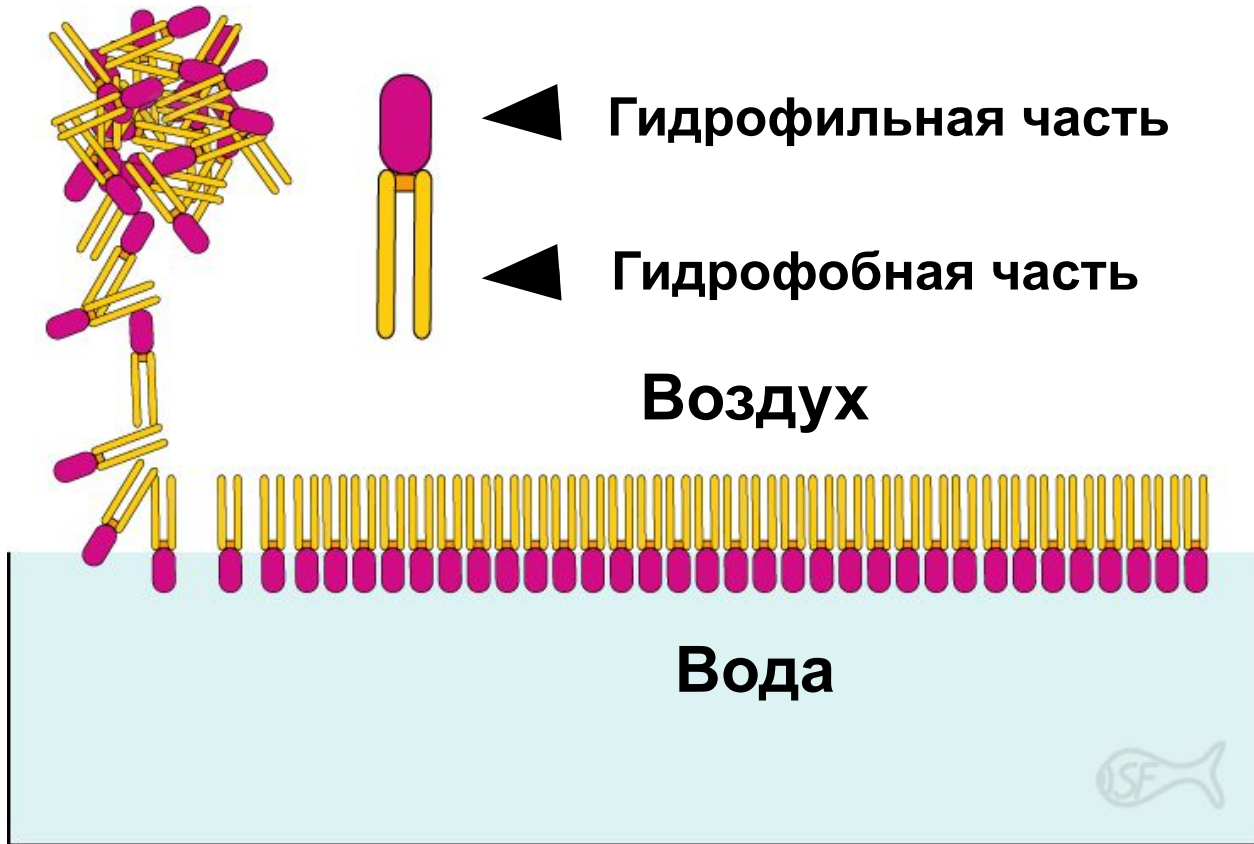
2. Участвуют в регуляции деятельности гормонов, ферментов, процессах биологического окисления, транспорта различных веществ, примерно 50% массы мозга составляют липиды.

3. Являются хорошими растворителями ряда биологически активных веществ, витаминов А, D и др., что способствует всасыванию их в кишечнике и усвоению в организме.

4. Выполняют энергетическую функцию; при окислении 1 г жира выделяется 37,7 – 39,8 кДж. Это примерно в 2 раза больше, чем у белков и углеводов.

5. Защищают внутренние органы от охлаждения и ушибов.

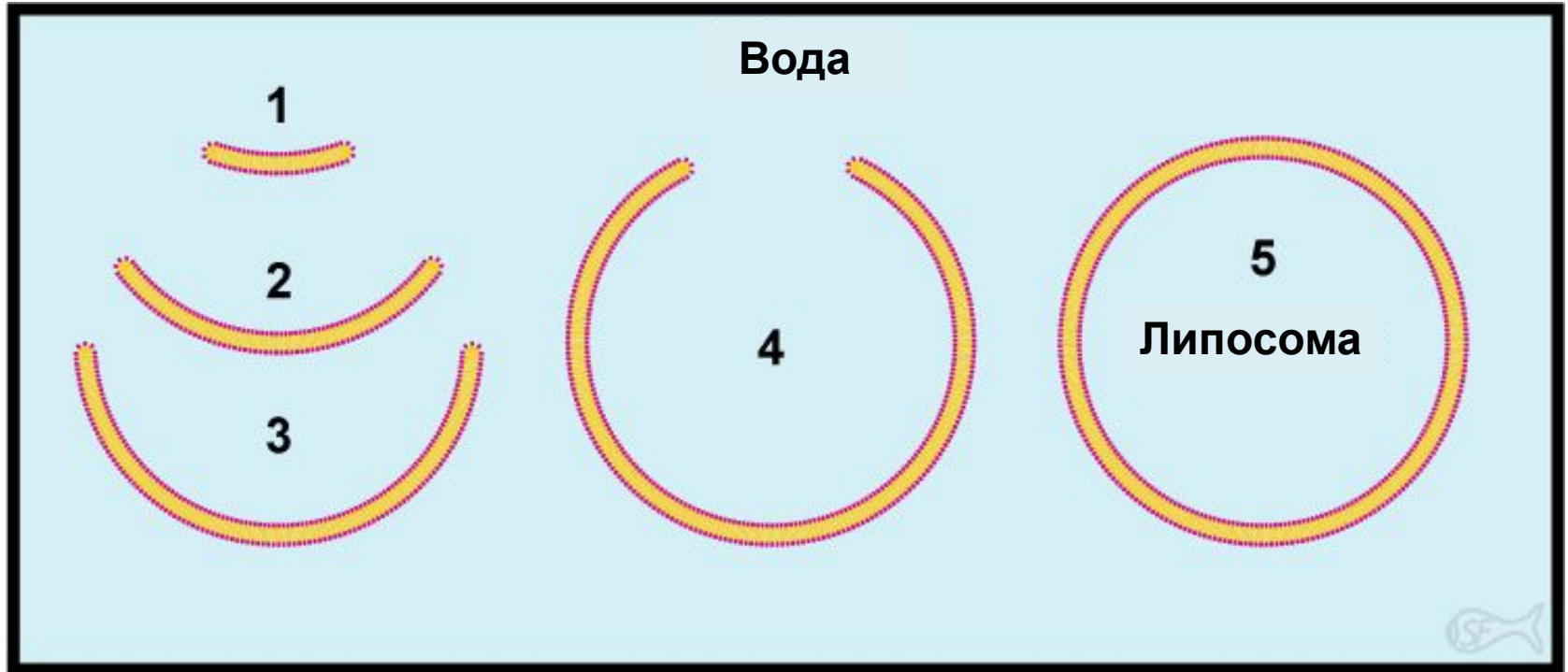
Липиды



Многие представители липидов являются ПАВ. На границе раздела полярные группы молекул ПАВ ориентируются в сторону более полярной фазы, а углеводородный радикал – в сторону менее полярной фазы (правило Ребиндера).

Липосомы

В смесях фосфолипидов с водой самопроизвольно образуются липосомы.



Липосома



Стенка липосомы состоит из одного или нескольких бислоёв фосфолипидов, в которые могут быть встроены другие вещества (например, белки). Внутри липосом содержится вода или раствор.

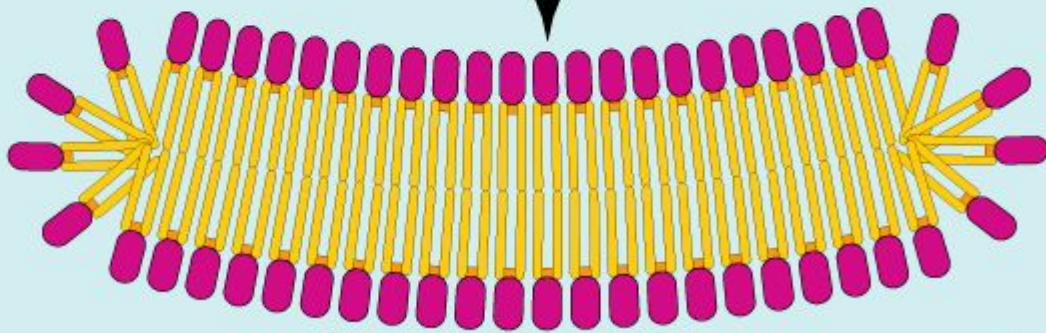
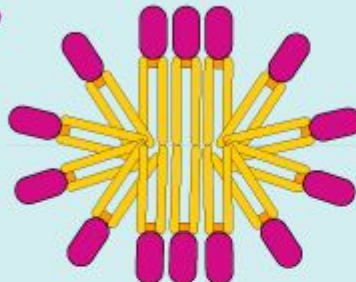
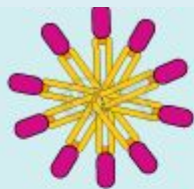
При включении в липосомы нужных веществ необходимо помнить, что водная фаза включается в ее полость, а масляный экстракт в ее оболочку.

Липиды

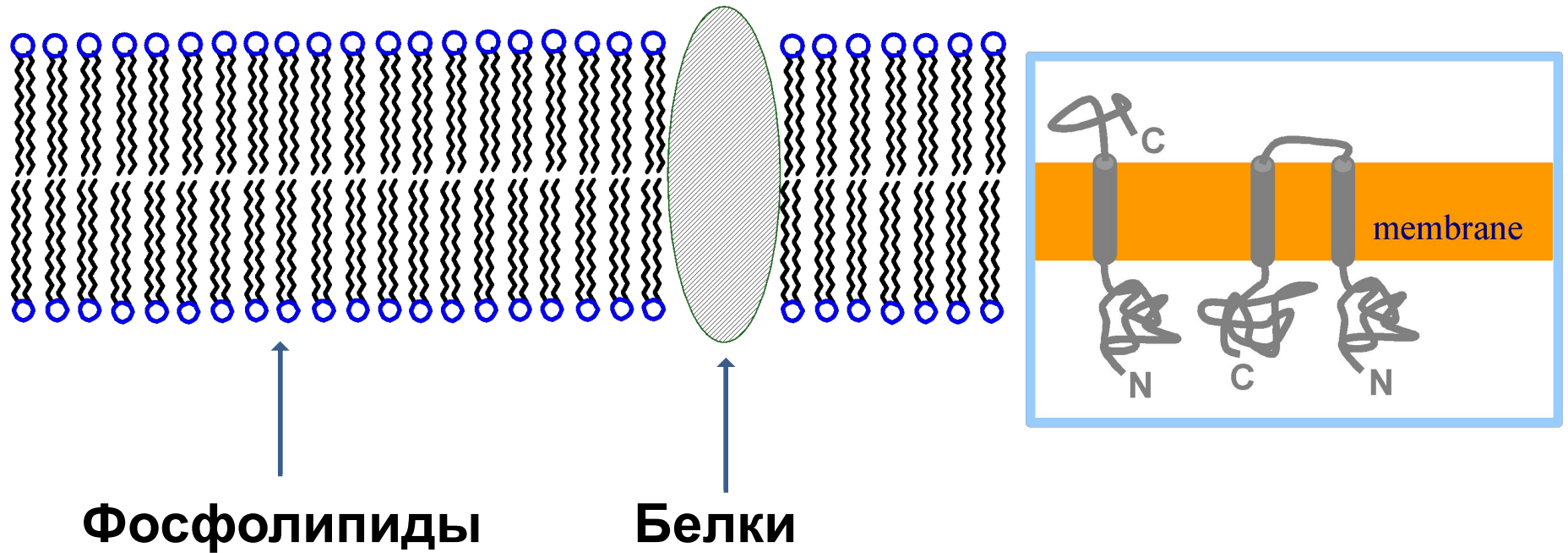
Мицелла

Вода

С увеличением
концентрации липидов
формируется мембрана



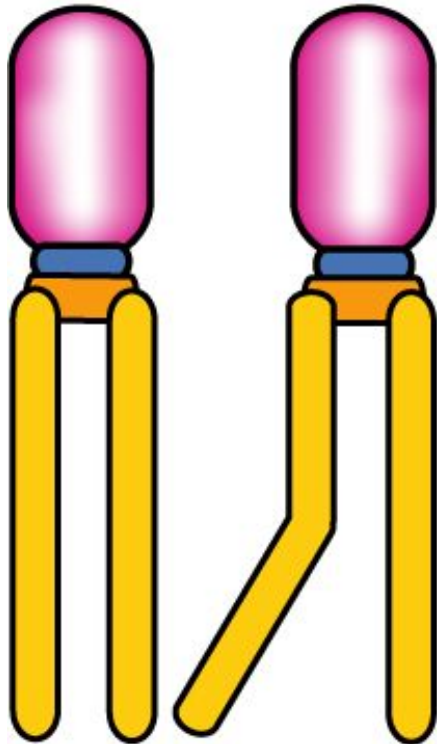
Жидкостно-мозаичная модель мембраны Зингера-Николсона



Клеточные мембраны

В образовании клеточных мембран участвуют фосфолипиды, гликолипиды и холестерол.

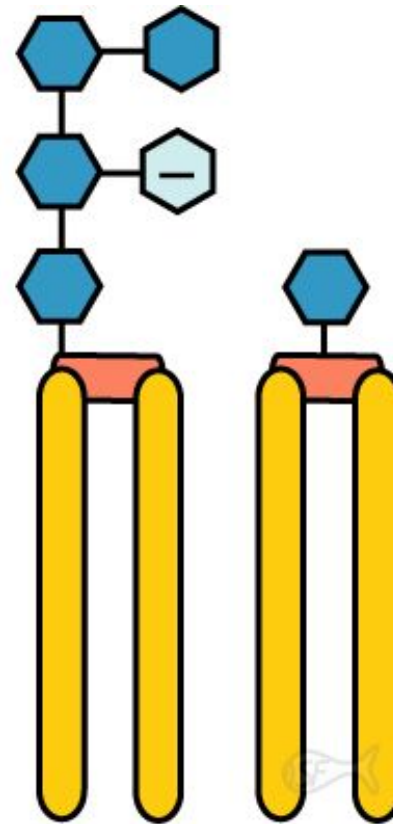
Фосфолипиды



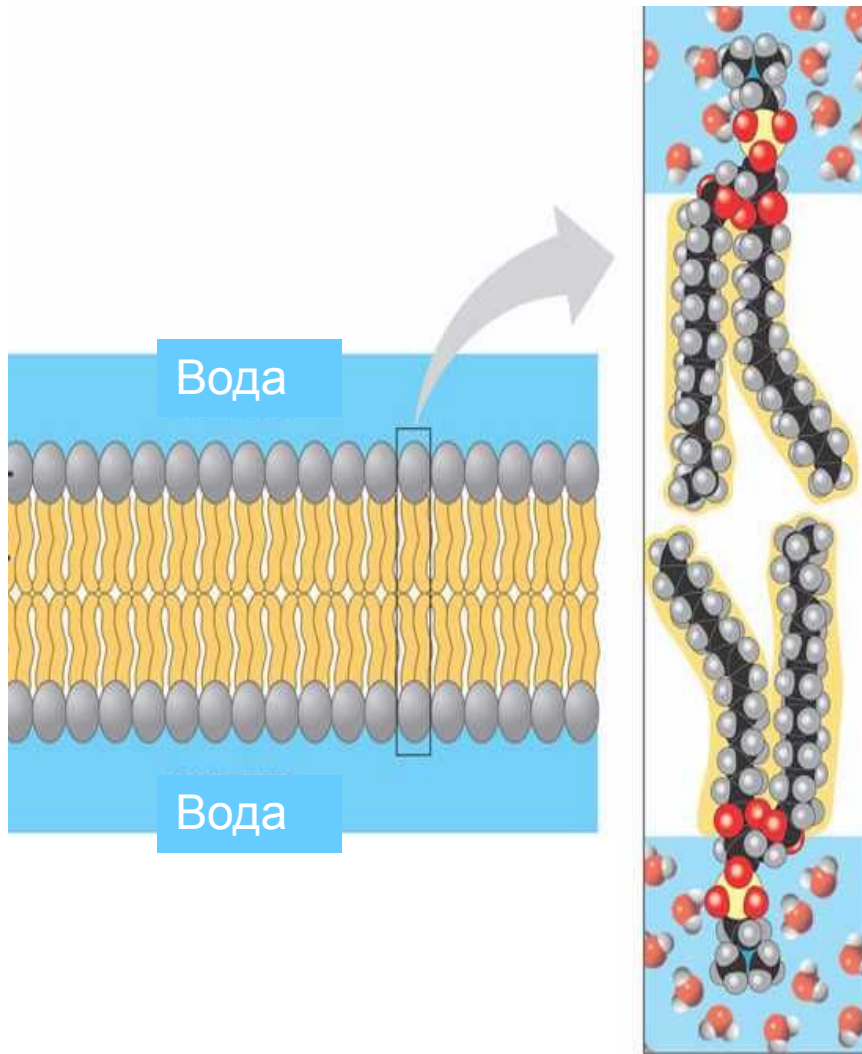
Холестерол



Гликолипиды

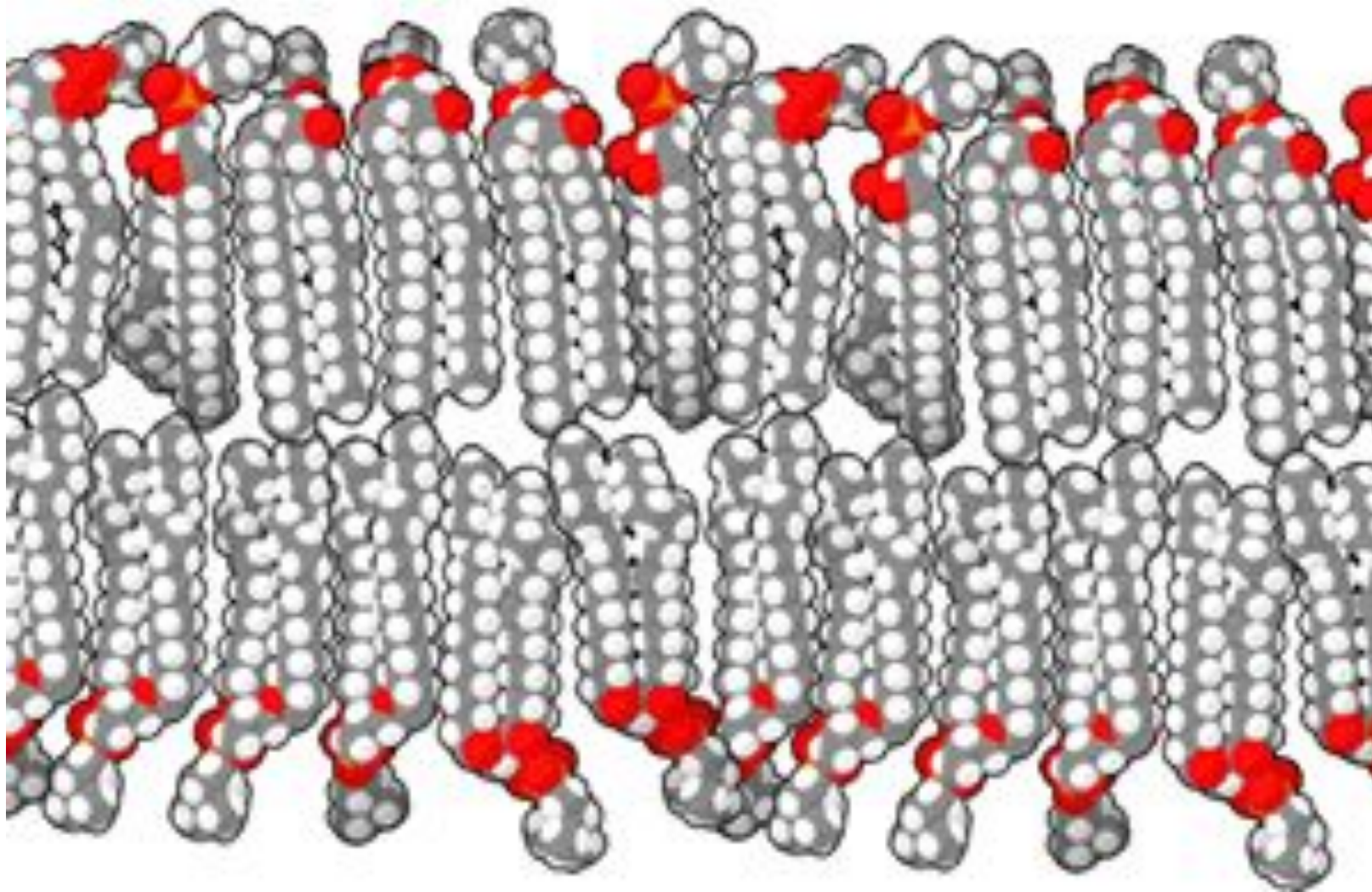


Фосфолипиды клеточных мембран



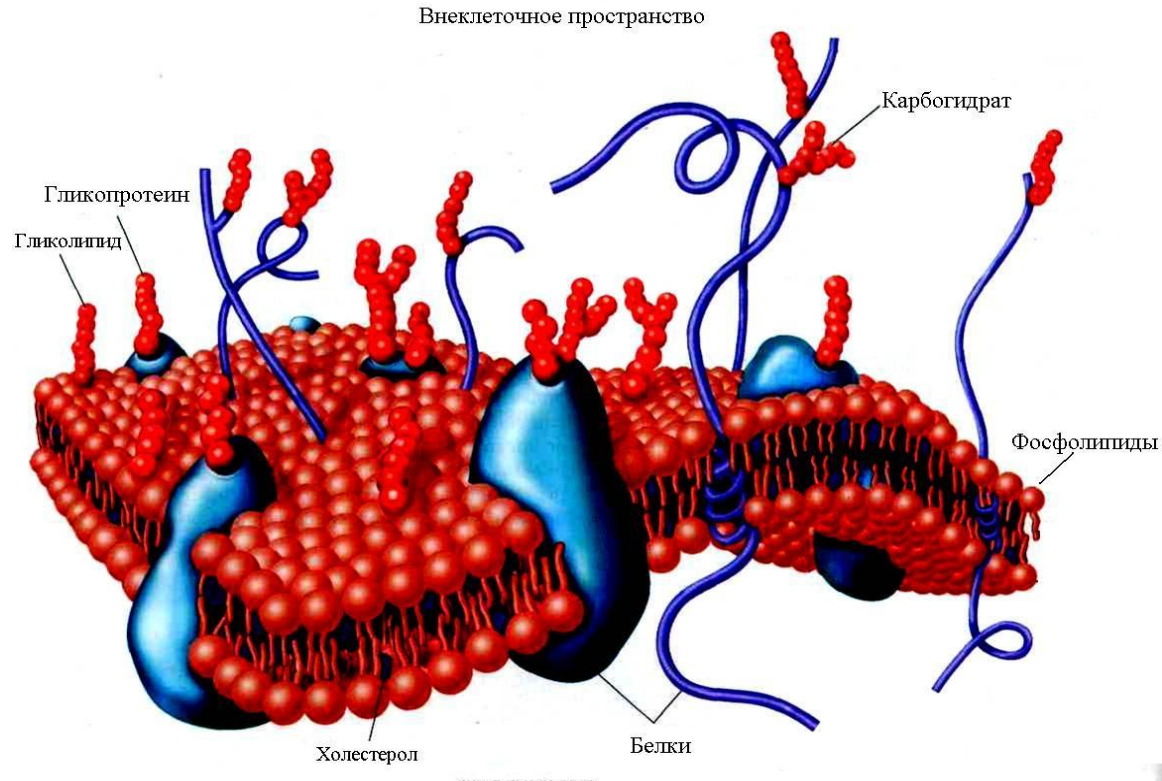
В мембранах имеются два слоя молекул фосфолипидов, которые гидрофильными концами направлены наружу, а гидрофобными – к центру мембраны.

Двойной слой фосфолипидов

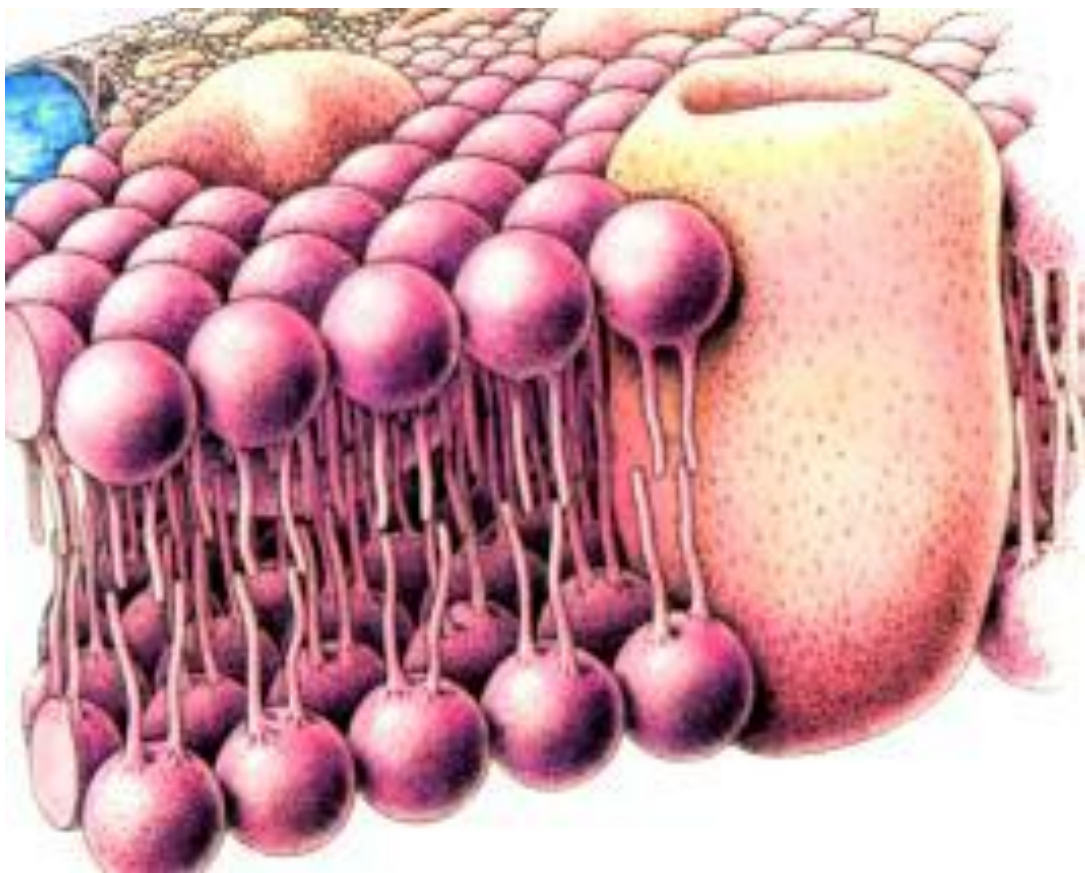


Жидкостно-мозаичная модель мембраны Зингера-Николсона

На полярных группах молекул фосфолипидов адсорбированы слои белков и полисахаридов.

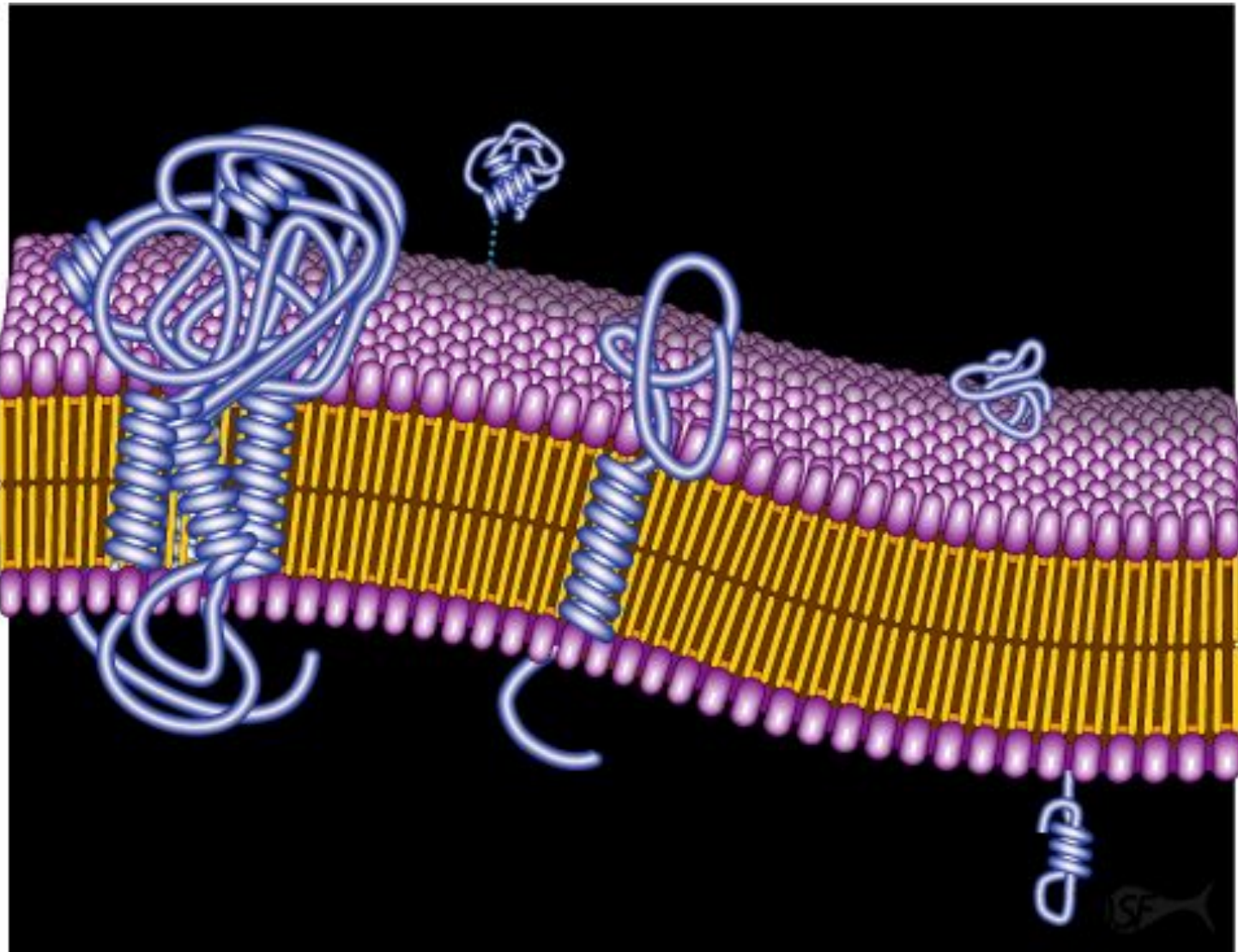


Клеточные мембраны

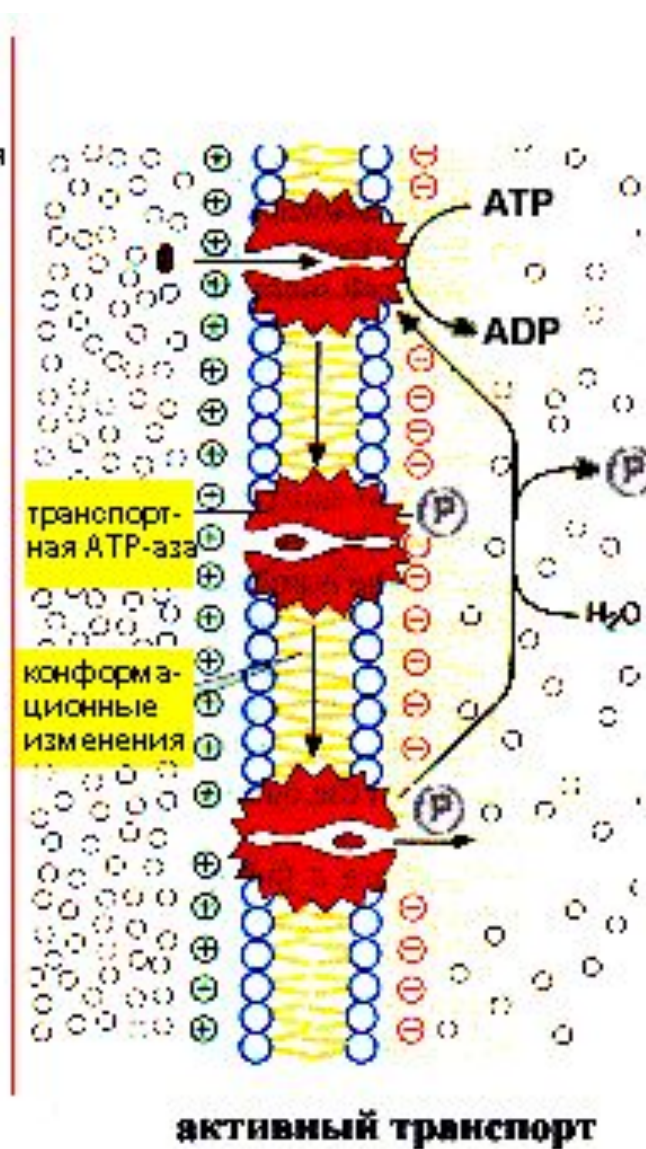
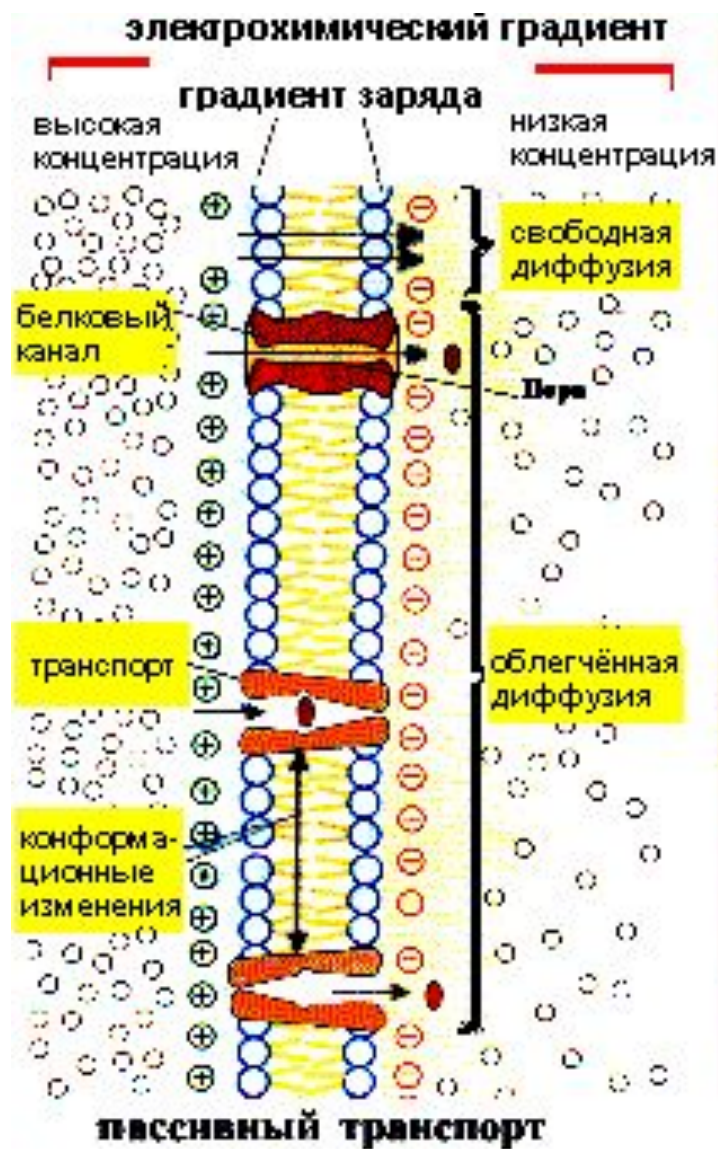


Белковая часть мембраны связана с фосфолипидными слоями как гидрофобными, так и полярными связями, в которых принимают участие различные ионы и молекулы воды.

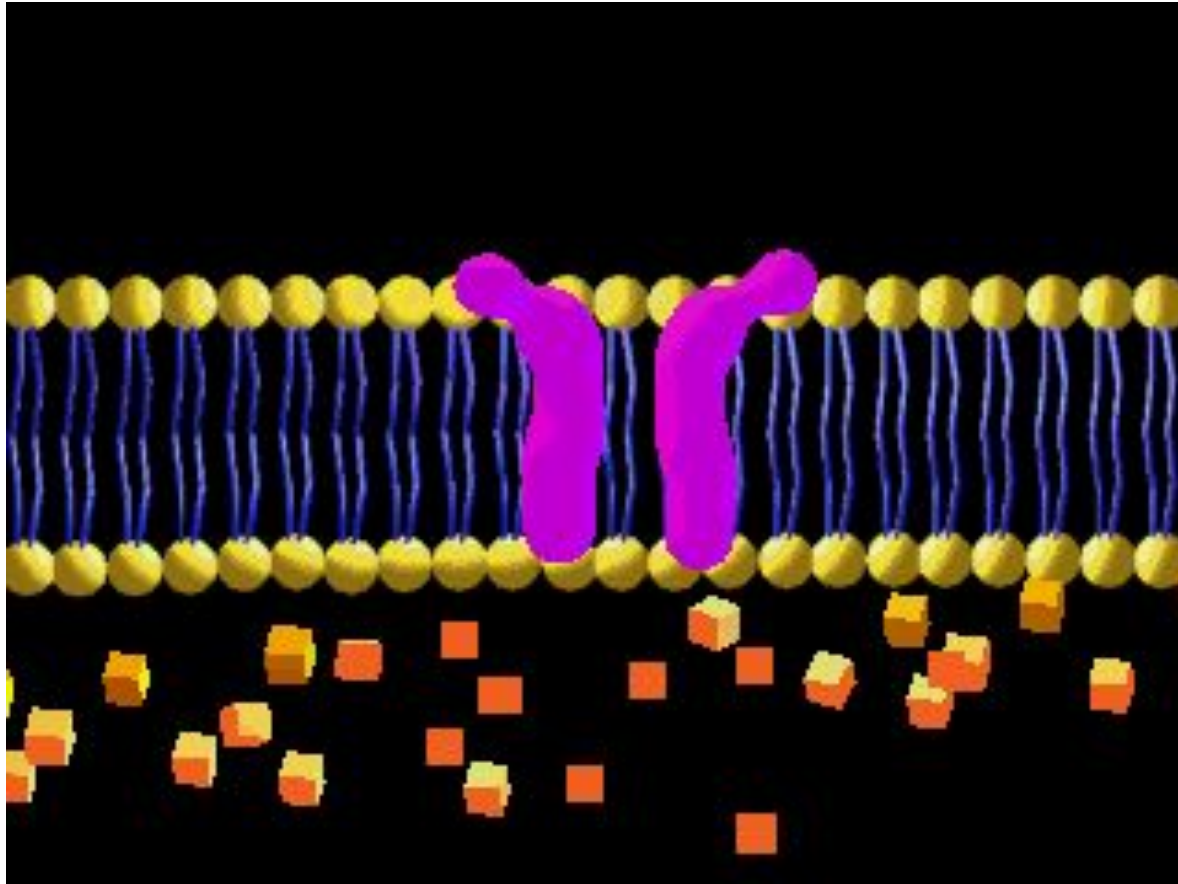
**Жидкотно-мозаичная модель мембраны
Зингера-Николсона**



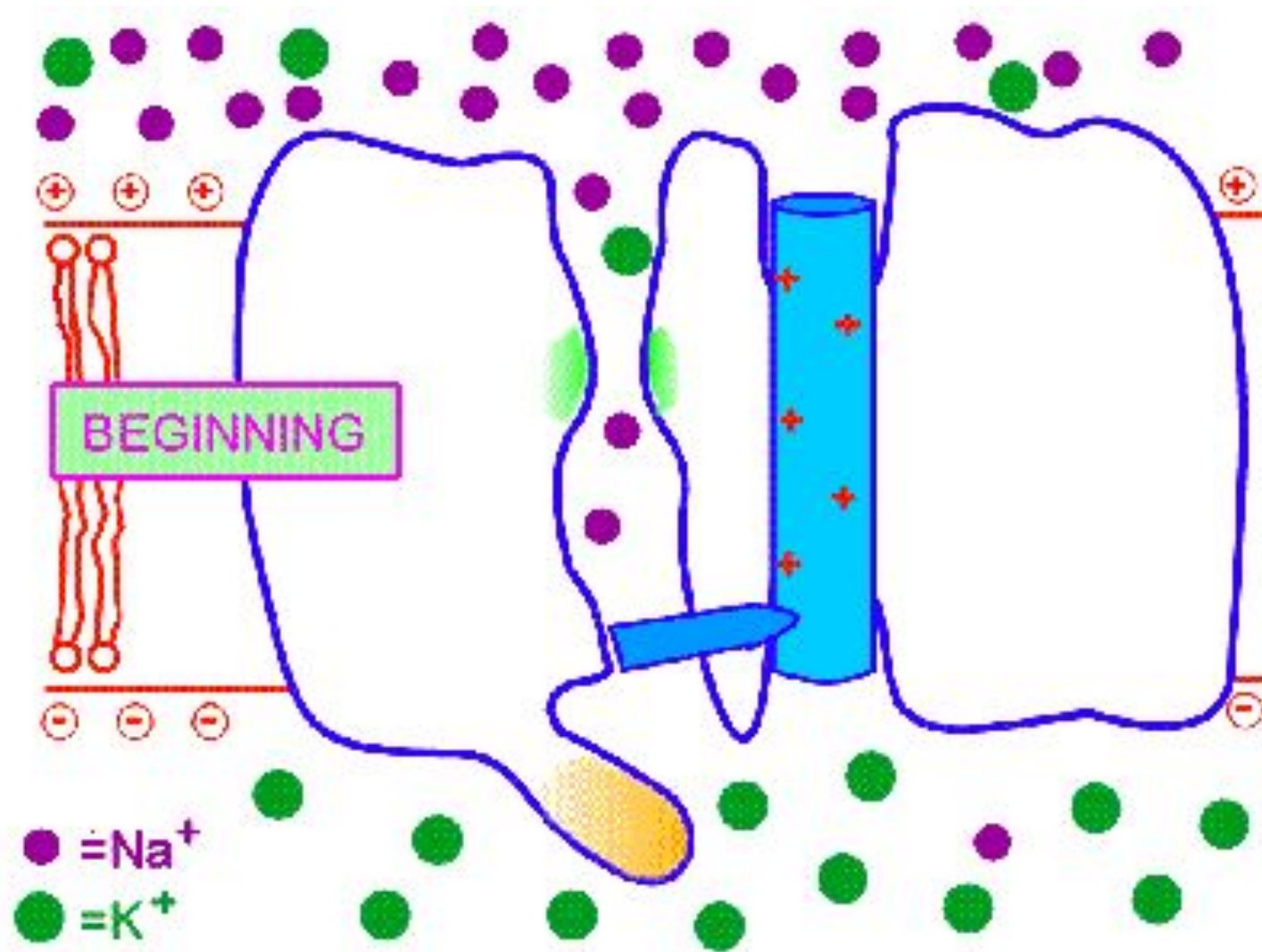
Мембранный транспорт



Мембранный транспорт



Мембранный транспорт





Вопросы для самоконтроля

- 1. Приведите классификацию неомыляемых липидов.**
- 2. Охарактеризуйте химические свойства масел и жиров.**
- 3. Перечислите известные Вам фосфолипиды.**
- 4. Укажите строение гликолипидов.**



Спасибо

за

Ваше внимание!