

ЛИПИДЫ

- разнородная по химическому составу группа природных органических веществ, растворимых в малополярных органических растворителях (бензоле, эфире и др.) и нерастворимых в воде.

Классификация липидов

I. По способности к гидролизу:
омыляемые (гидролизуются) и
неомыляемые (не гидролизуются).

II. В зависимости от компонентного состава:

ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ



ПРОСТЫЕ

гидролизуются с образованием 2-х компонентов:
высших карбоновых кислот и спиртов

СЛОЖНЫЕ

гидролизуются с образованием 3-х и > компонентов:
высших карбоновых кислот, спиртов и др. веществ

ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ

ПРОСТЫЕ

- ВОСКИ
- церамиды
- жиры и масла

СЛОЖНЫЕ

- фосфолипиды
(глицерофосфолипиды)
- сфинголипиды
(сфингомиелины,
цереброзиды)
- гликолипиды
(ганглиозиды)

Структурные компоненты липидов

Высшие жирные кислоты (ВЖК)

Признаки строения ВЖК:

- являются монокарбоновыми;
- содержат четное число атомов углерода;
- имеют неразветвленный УВ радикал;
- имеют *цис*-конфигурацию двойных связей (ненасыщенные)
- являются несопряженными системами (полиненасыщенные).

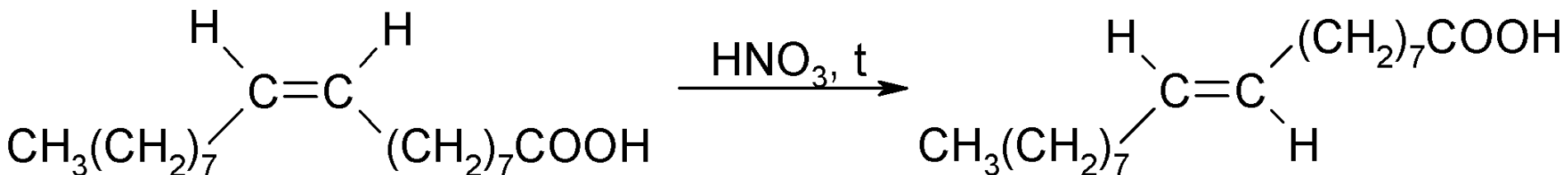
Насыщенные ВЖК

Тривиальное название кислоты	Формула	число атомов углерода
пальмитиновая	$C_{15}H_{31}-COOH$	16
стеариновая	$C_{17}H_{35}-COOH$	18
арахиновая	$C_{19}H_{39}-COOH$	20

Ненасыщенные ВЖК

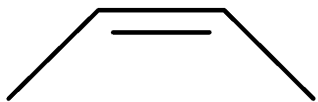
		число ат. С и двойных св.
олеиновая	$C_{17}H_{33}-COOH$	18:1
линолевая	$C_{17}H_{31}-COOH$	18:2
линоленовая	$C_{17}H_{29}-COOH$	18:3
арахидоновая	$C_{19}H_{31}-COOH$	20:4

Изомеризация ВЖК

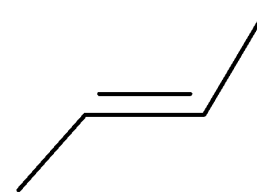


олеиновая кислота
цис-изомер

элаидиновая кислота
транс-изомер



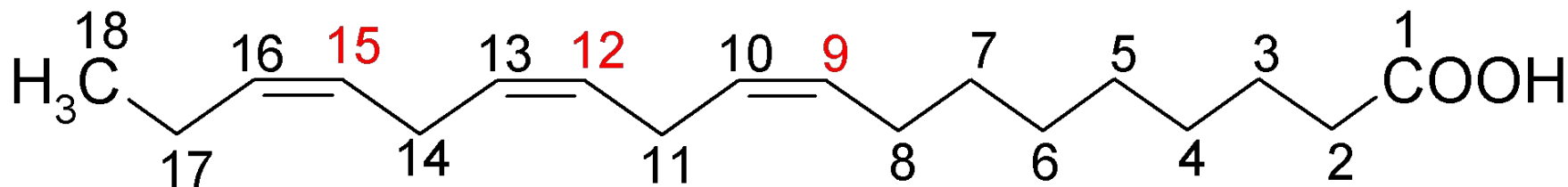
цис-конфигурация
двойной связи



транс-конфигурация
двойной связи

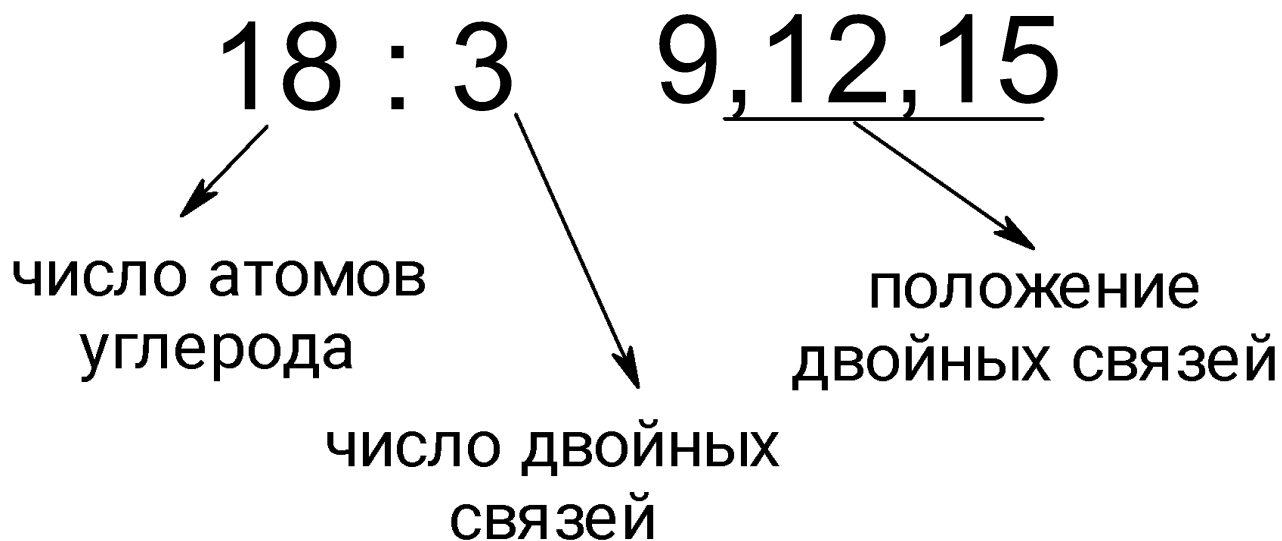
Номенклатура ненасыщенных ВЖК

Способ 1.



линоленовая кислота (ист.)

октадекатриен-9,12,15-овая кислота (совр.)

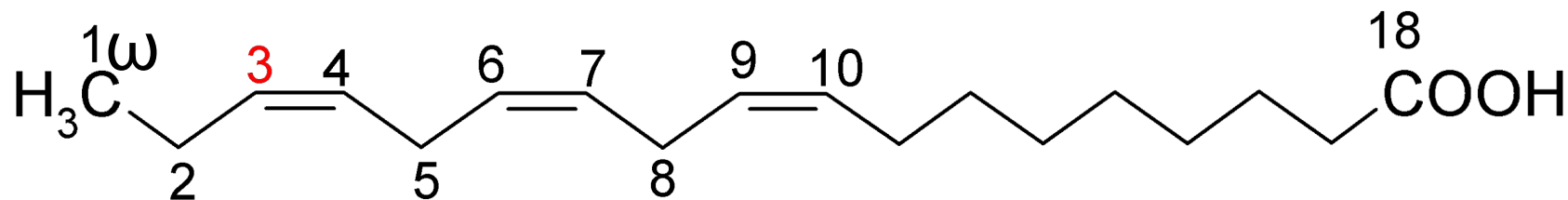


Способ 2. Линоленовая кислота

18:3

$\Delta^{9,12,15}$

Способ 3.



линоленовая кислота

18:3 ω-3

Ненасыщенные ВЖК подразделяют на следующие типы:

обозначение	тип кислоты	основные источники
Омега 3 (ω -3)	тип линоленовой кислоты	рыбий жир, льняное масло
Омега 6 (ω -6)	тип линолевой кислоты	подсолнечное масло
Омега 9 (ω -9)	тип олеиновой кислоты	оливковое масло

Полиненасыщенные ВЖК могут быть заменимыми и незаменимыми.

Заменимые полиненасыщенные ВЖК могут быть синтезированы в организме из незаменимых.

Незаменимые ВЖК в организме не синтезируются, но они необходимы для нормального развития организма и должны поступать с пищей в количестве ~5 г в день.

К незаменимым ВЖК («витамин F») относятся линолевая, линоленовая и арахидоновая к-ты.

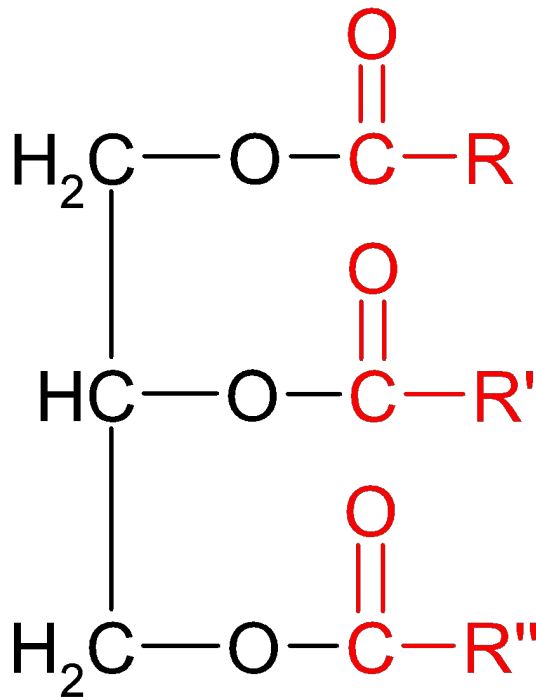
Биологическое значение ВЖК

- Образуются при голодании организма из жиров, запасенных в жировой ткани. Имеются в плазме крови (голодание).
- Важнейший источник энергии для клеток при окислении в аэробных условиях (миокард, красные скелетные мышцы, почки, печень), высококалорийны.
- Ацил-КоА ВЖК используются для синтеза триглицеридов, фосфолипидов, сфингомиелинов и др. липидов организма.
- Полиненасыщенные ВЖК – содержатся в специализированных липидах нервной ткани, в составе фосфолипидов придают текучесть и проницаемость клеточным мембранам, регулируют и нормализуют липидный обмен.
- Используются для профилактики и лечения атеросклероза (препарат линетол – смесь этиловых эфиров НВЖК)
- Транс-изомеры природных ВЖК (элаидиновая кислота) – ксенобиотики, содержатся в полусинтетических жирах (маргарине).

Простые липиды

Жиры и масла

Жиры и масла (триацилглицерины, ТГ) – это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и ВЖК.



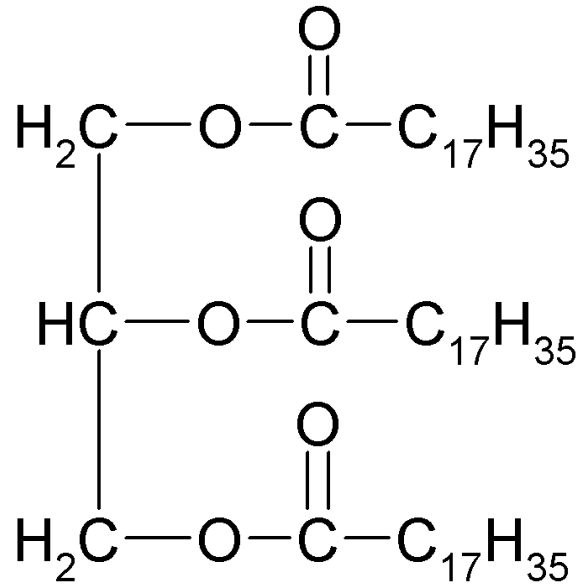
RCO , $\text{R}'\text{CO}$, $\text{R}''\text{CO}$ –
ацильные остатки ВЖК

Простые ТГ содержат остатки одинаковых ВЖК, смешанные ТГ – остатки разных ВЖК.

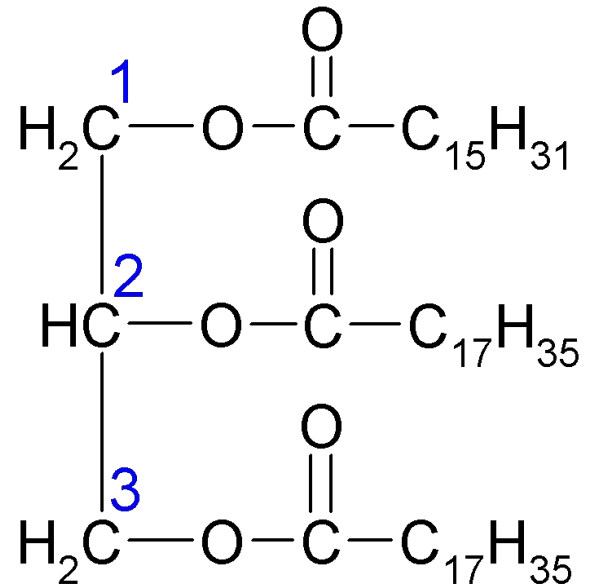
Твердые ТГ содержат остатки насыщенных ВЖК и называются жирами (животные жиры).

Жидкие ТГ содержат остатки ненасыщенных ВЖК и называются маслами (растительные масла).

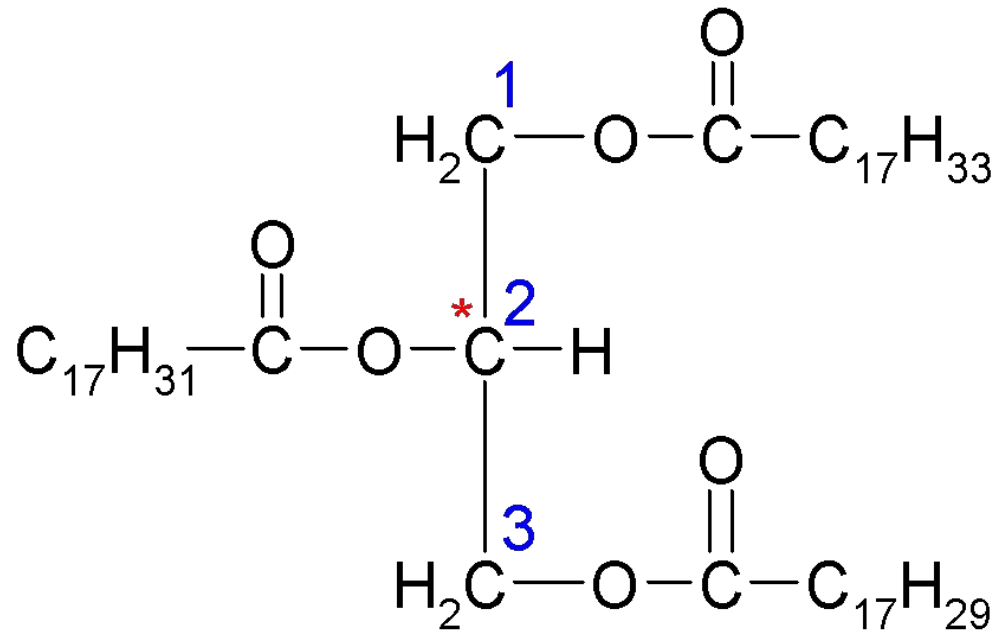
Номенклатура, изомерия ТГ



тристеароилглицерин
(тристеарин)



1-пальмитоил-
дистеароилглицерин



L-1-олеоил-2-линолеоил-3-линоленоилглицерин

Биологическое значение ТГ

- Основной липидный компонент пищи человека (около 100 г/сут).
- Биосинтезируются из глицерина и ацил-КоА (липогенез) и запасаются в жировой ткани на случай голодания (не менее 10 кг).
- При голодании расщепляются с образованием ВЖК и глицерина (липолиз).
- Содержатся в плазме крови в составе липопротеиновых фракций крови.
- Накапливаются в печени при снижении ее функции (стеатоз печени).

Сложные липиды

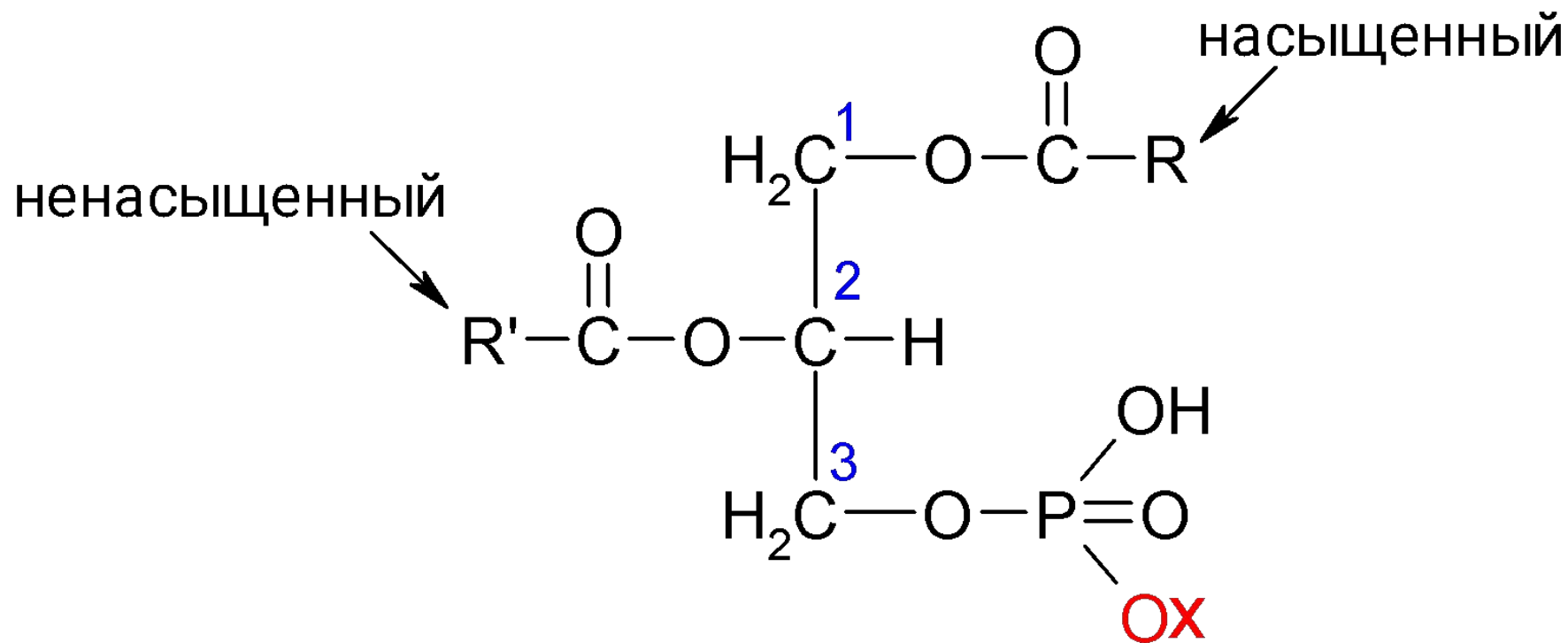
Фосфолипиды

отщепляют при гидролизе фосфорную кислоту

Глицерофосфолипиды – главные липидные компоненты клеточных мембран.

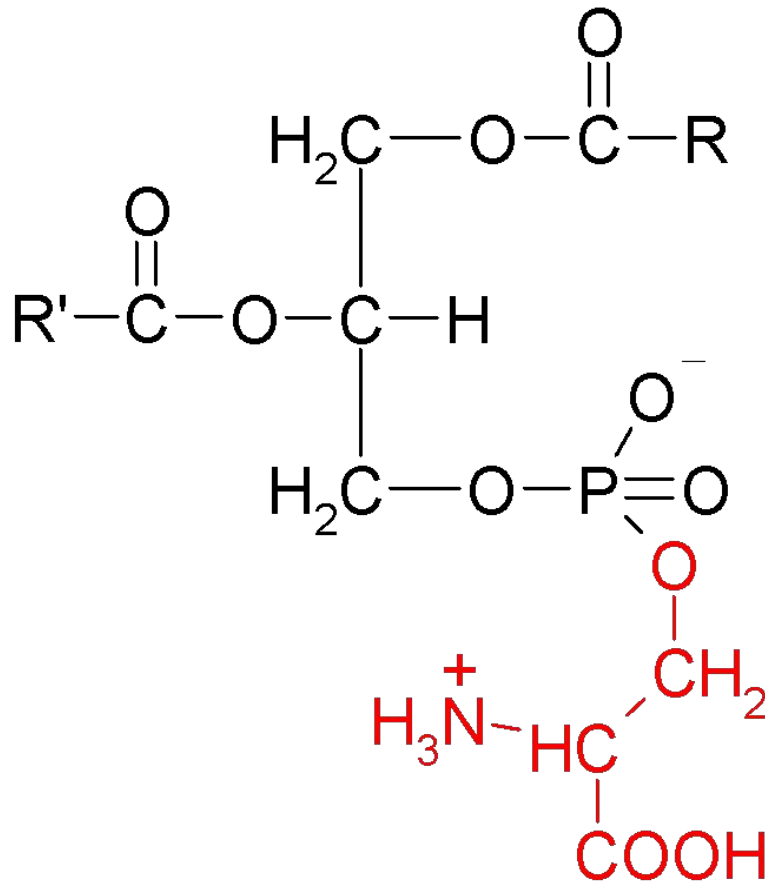
Среди глицерофосфолипидов наиболее распространены фосфатиды – сложно-эфирные производные L-фосфатидовых кислот.

В природных фосфатидах в положении **1** находится остаток насыщенной, в положении **2** – ненасыщенной кислоты, одна из ОН-групп фосфорной кислоты этерифицирована многоатомным спиртом или аминоспиртом:



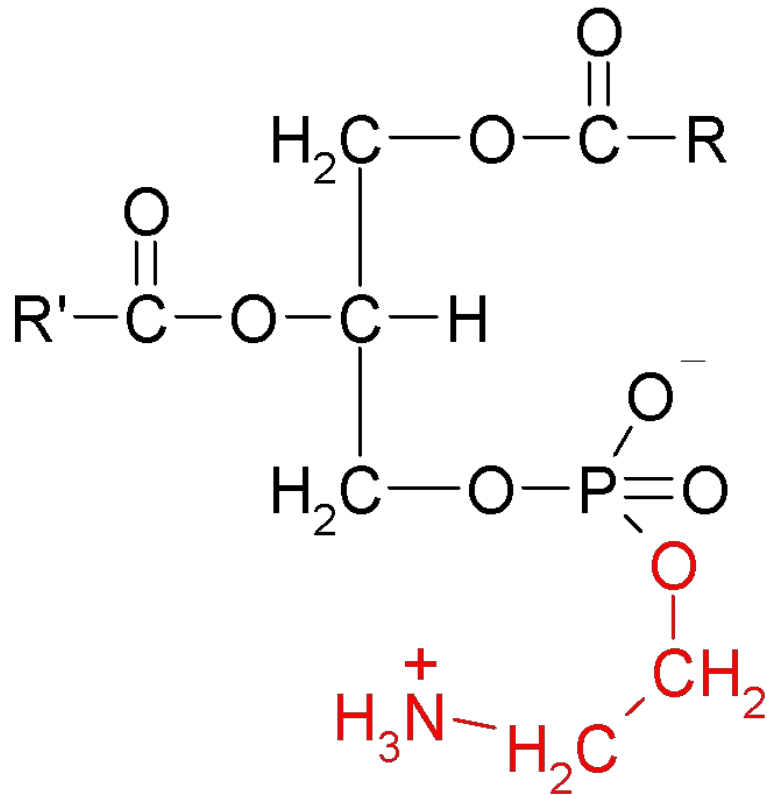
В зависимости от строения аминокспирта фосфатиды подразделяются на:

Фосфатидилсерины (аминоспирт = серин)



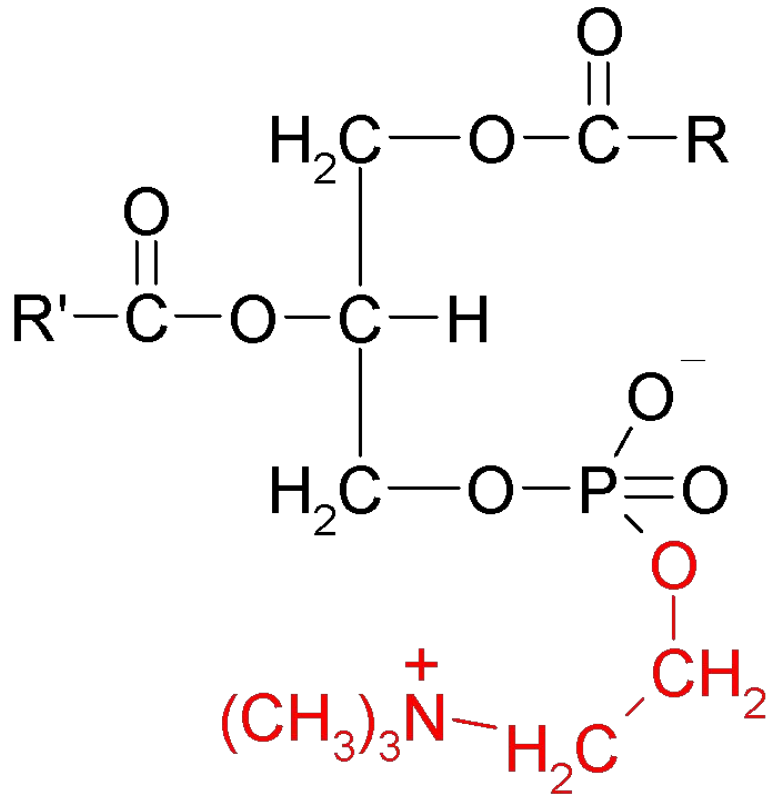
фосфатидилсерины
(серинкефалины)

Фосфатидилэтаноламины (аминоспирт = 2-аминоэтанол)



фосфатидилэтаноламин
(коламинкефалины)

Фосфатидилхолины (аминоспирт = холин)



фосфатидилхолины
(лецитины)

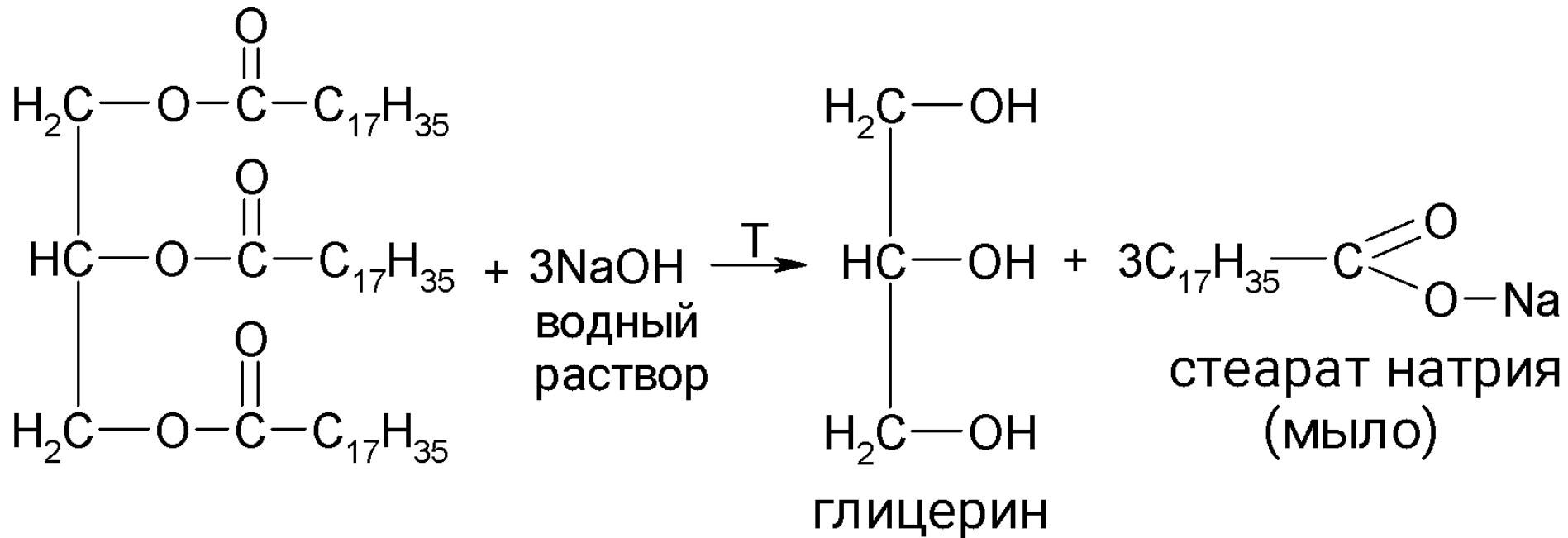
БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ФОСФОЛИПИДОВ

- Основные структурные компоненты липидного бислоя биомембран.
- Содержатся в плазме крови в составе липопротеиновых фракций крови.
- Содержатся в желчи, необходимы для эмульгирования ТГ пищи в кишечнике.
- Являются пищевыми эмульгаторами (лецитин).
- Лецитин замедляет развитие атеросклероза.

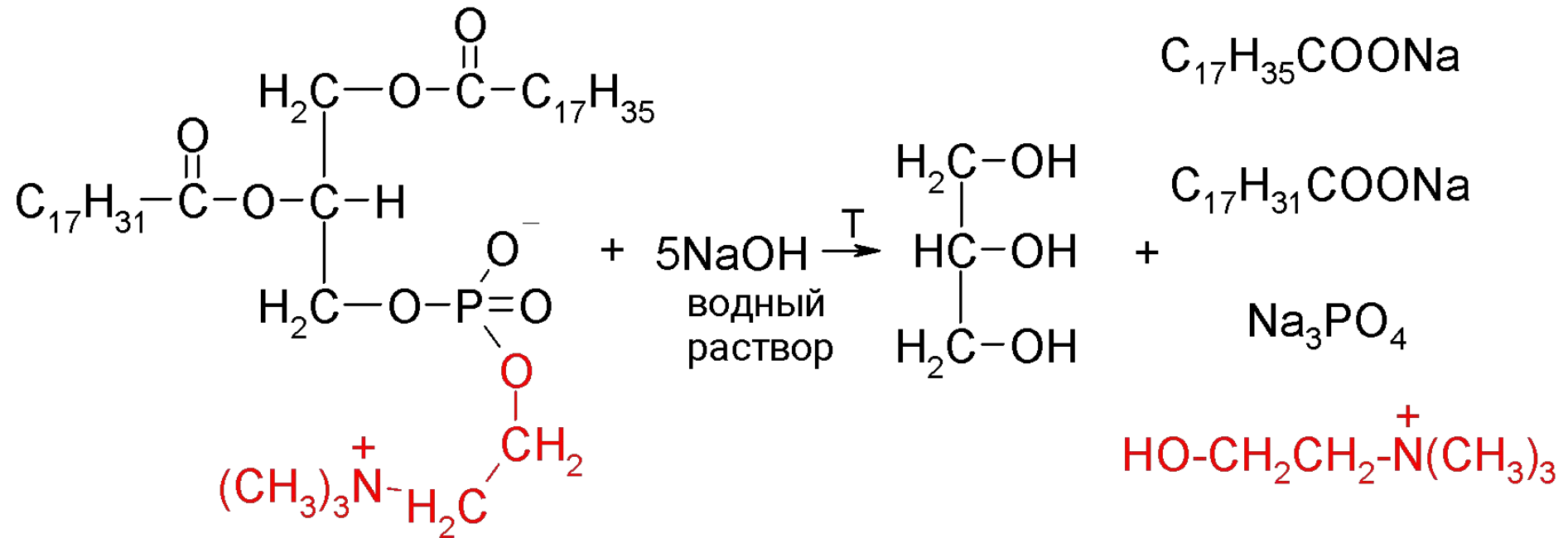
Химические свойства омыляемых липидов

1. Гидролиз

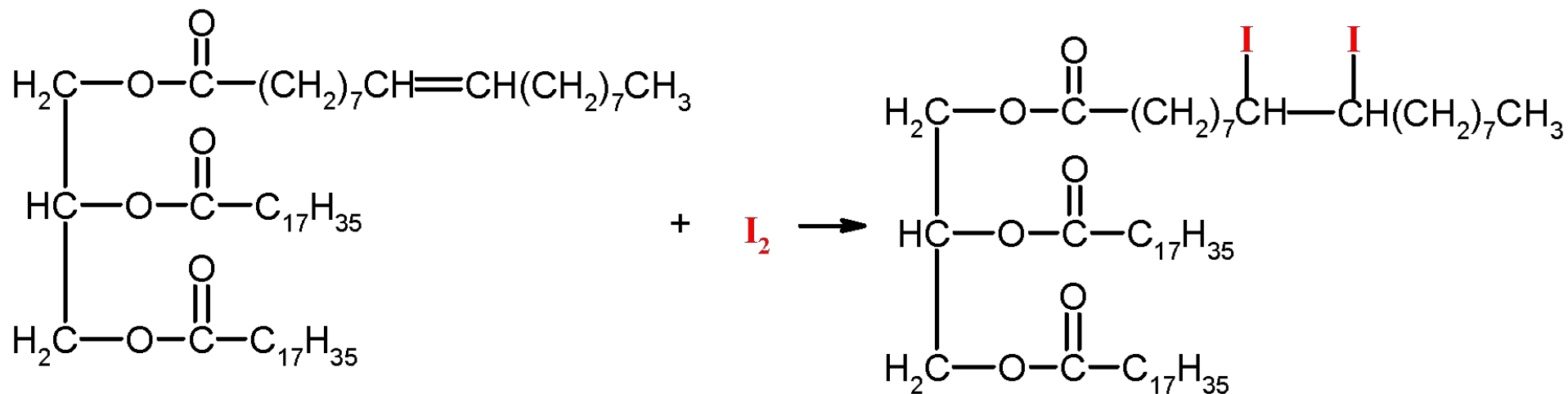
а) гидролиз простых липидов (ТГ):



б) гидролиз сложных липидов (лецитинов):

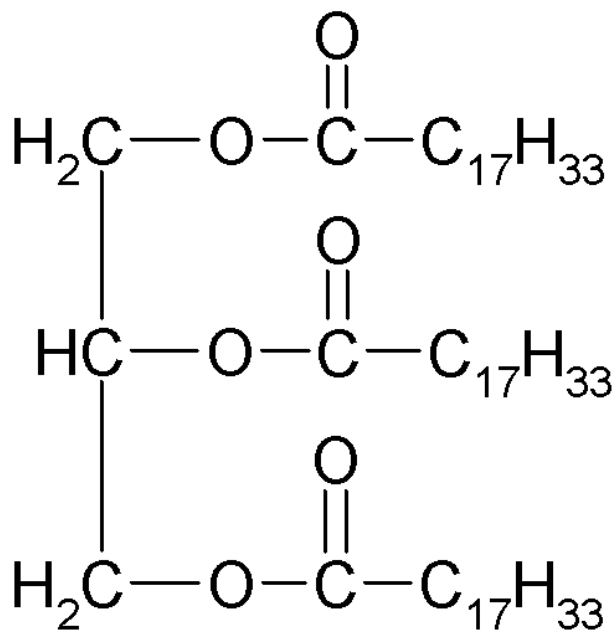


2. Реакции присоединения (гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация)

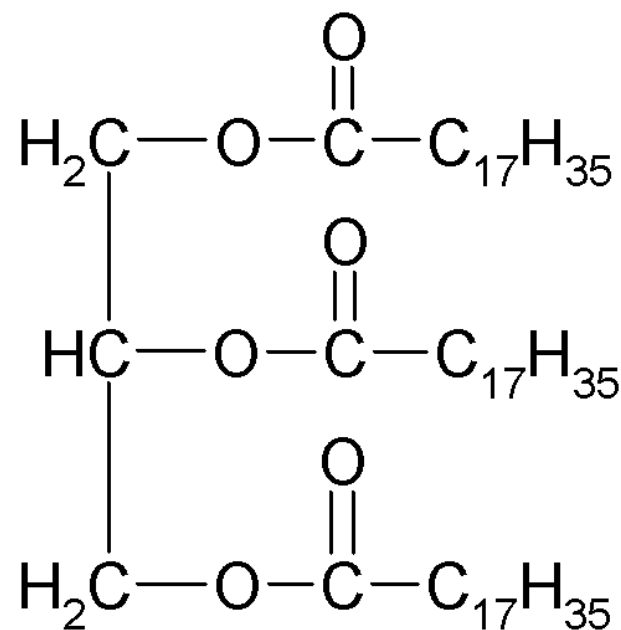
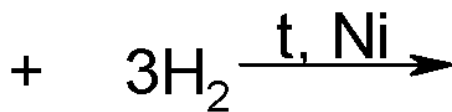


1-олеодистеарин

Йодное число – мера ненасыщенности ТГ – соответствует массе (г) йода, которое может присоединиться к 100 г вещества.

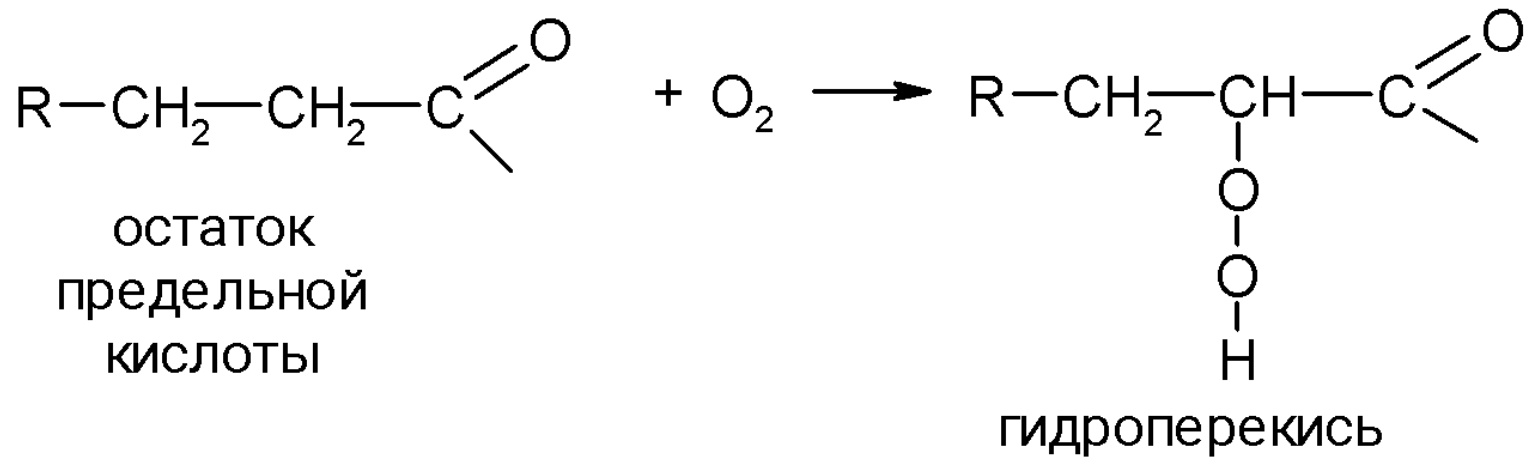
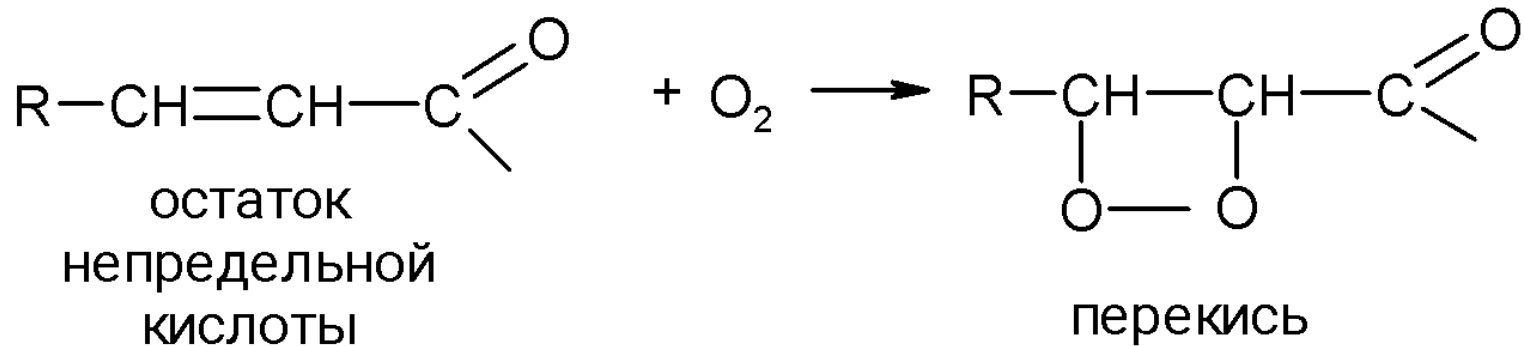


триолеин
(жидкий жир)



тристеарин
(твердый жир)

3. Реакции окисления ТГ



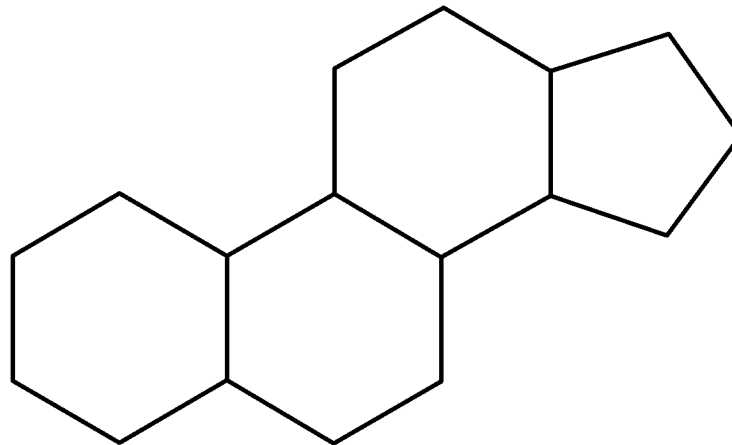
Прогоркание жиров - процесс накопления низкомолекулярных продуктов гидролиза и окисления, в результате чего жиры приобретают неприятный, прогорклый запах и вкус.

Неомыляемые липиды

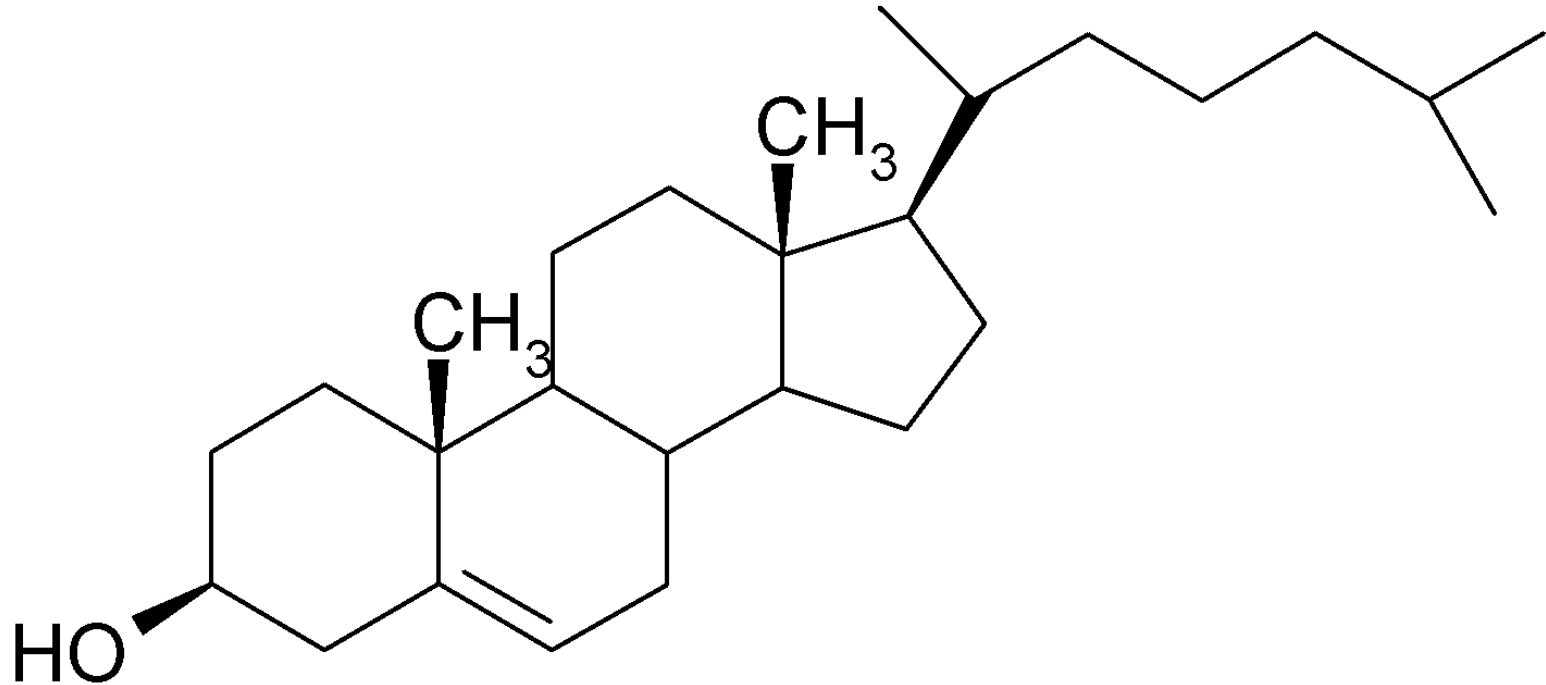
- низкомолекулярные биорегуляторы, например, терпены и стероиды.

К стероидам относятся: половые гормоны, желчные кислоты, стерины.

Стероиды имеют циклическое строение, в основе их структуры лежит скелет гонана:



Строение холестерина (холестерола)



Биологические мембраны – сложные надмолекулярные структуры, окружающие все живые клетки и образующие в них замкнутые, специализированные *компартменты* – органеллы.



СТРУКТУРА БИОМЕМБРАН

по Сингеру и Николсону

Главные компоненты мембран:
фосфолипиды, холестерин, мембранные белки, несущие углеводные олигосахаридные фрагменты.

Основа структуры биомембран –
фосфолипидный бислой.

Фосфолипиды (как и все сложные липиды) являются амфифильными (дифильными), т.е. содержат неполярные «хвосты»: УВ радикалы ВЖК и полярную часть: карбоксильная, фосфатная, холиновая группы.

молекула лецитина

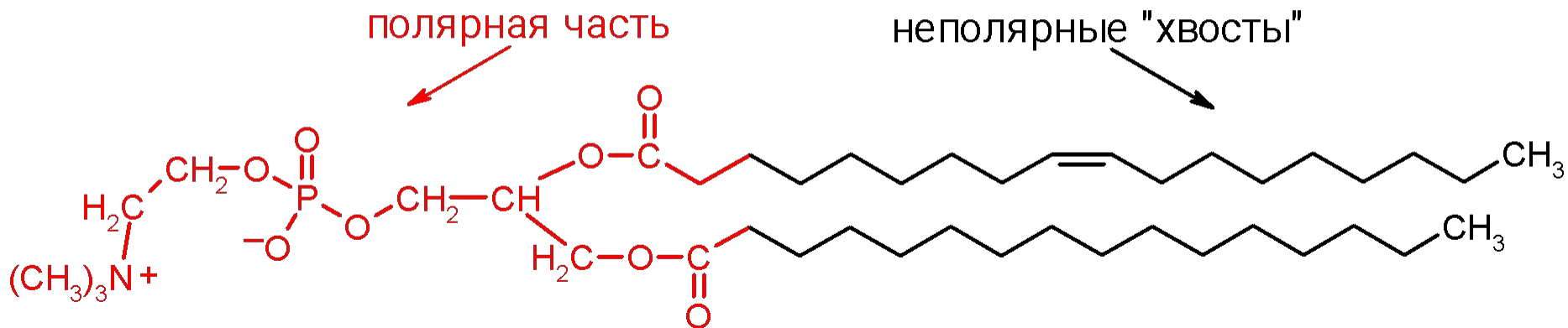
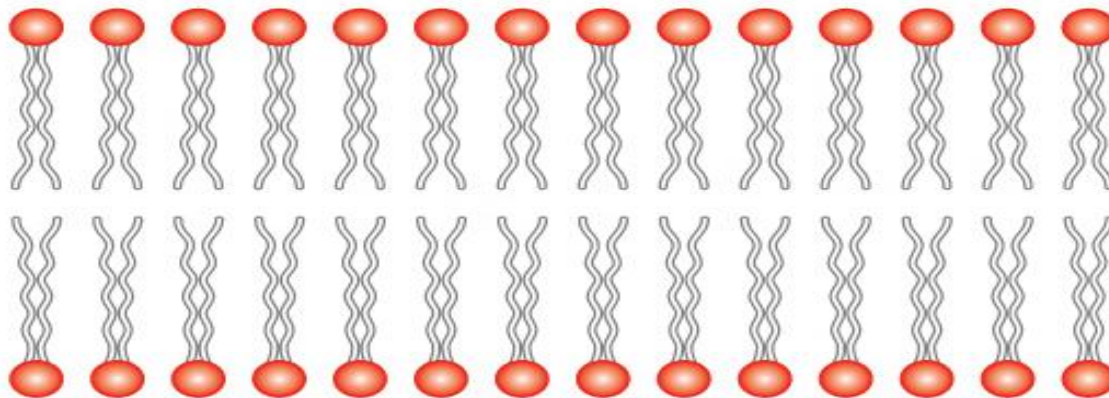


Схема липидного бислоя:



красным обозначена полярная «голова» молекулы,
серым — неполярный «хвост» (углеводородная цепь).

Амфифильность липидов является причиной полупроницаемости мембран: проницаемы для неполярных молекул и непроницаемы для полярных веществ.

Липидный бислой пронизан холестеринем и белками (интегральные и периферические), выполняющими особые структурные, транспортные, рецепторные, регуляторные и каталитические функции.

СТРУКТУРА БИОМЕМБРАНЫ по Сингеру и Николсону

