



СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛИПИДОВ

Дисциплина: «Статическая биохимия»

Лекция № 2 для студентов 2 курса, обучающихся
по специальности 31.05.02 - Педиатрия

к.б.н. Пожиленкова Елена Анатольевна

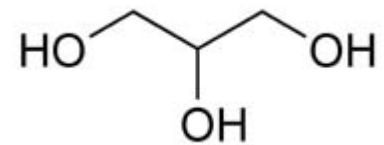
(Кафедра биологической химии с курсом медицинской,
фармацевтической и токсикологической химии)

1. ЛИПИДЫ

- Липиды – (греч. *lypos* «жир»)
- Органические амфифильные молекулы, имеющие сходное химическое строение и общие биологические свойства
- Жирные кислоты, жиры, масла, воски, фосфолипиды, гликолипиды, стероиды и витамины

Классификация липидов

Липиды — разнообразные молекулы



1. По функциям
2. По структурным отличиям
3. По способности гидролиза в щелочной среде

Функции липидов

Классы	1. Жиры	2. Липоиды	3. Биологически активные вещества
Функции	Энергетическая Терморегуляторная Амортизационная Для снижения удельного веса	Мембранная Транспортная	Регуляторная

Классификация липидов

1. По структурным отличиям:

Простые — сложные эфиры жирных кислот и спирты, включающие в свою структуру С, Н и О.

1. 1 Глицериды — сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот (жирные кислоты, жирные альдегиды, жирные спирты, сфингозиновые основания)

1.2 Воски — сложные эфиры 1- или 2-атомных спиртов и высших жирных кислот

Классификация липидов

2. По структурным отличиям:

Сложные — сложные эфиры жирных кислот со спиртами, в которые включены иные группы

2.1 Фосфолипиды - содержат фосфорную кислоту, азотистые компоненты, сфинголипиды и глицерофосфолипиды

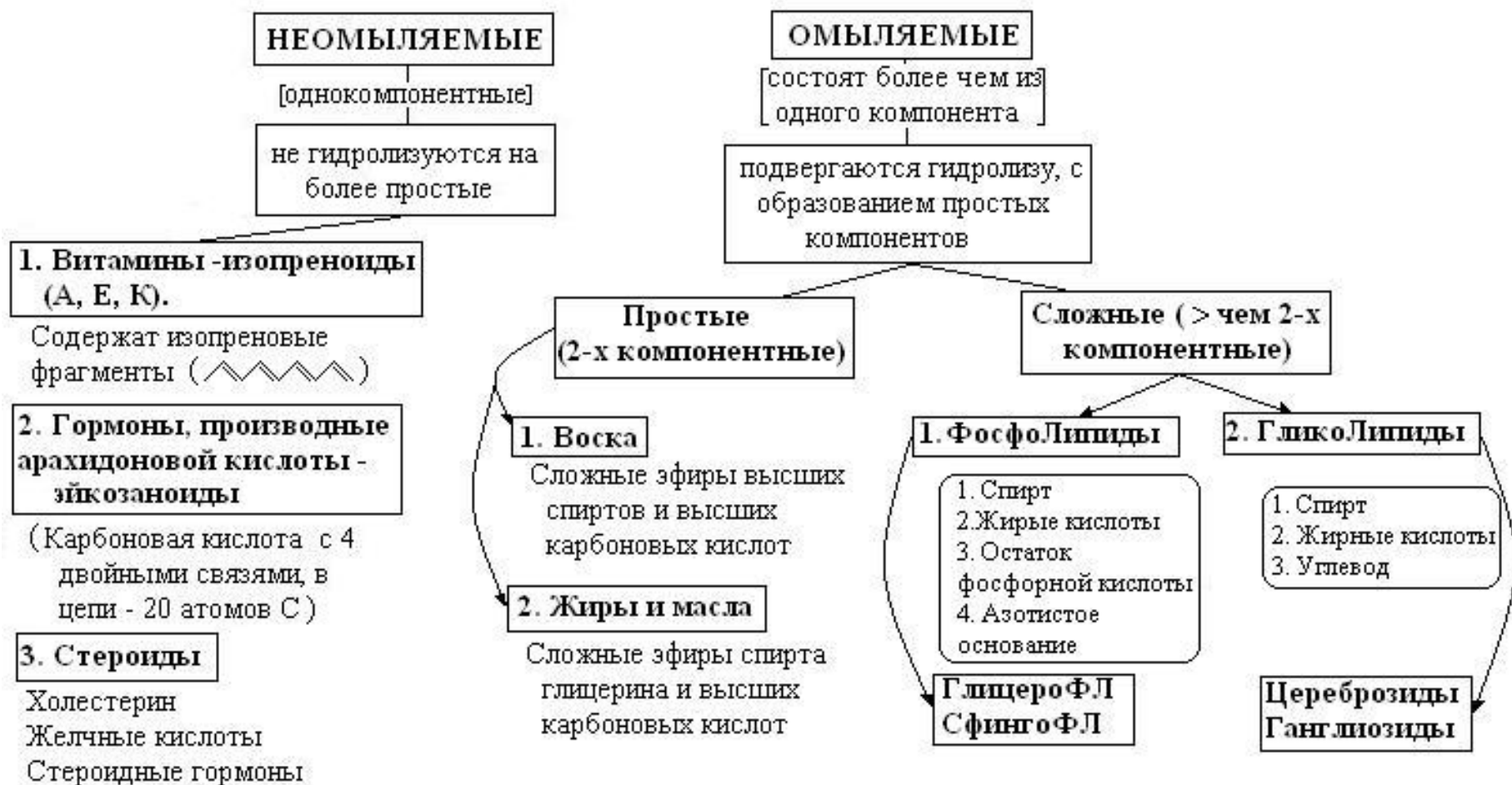
2.2 Гликолипиды

2.3 Стероиды и гормоны

2.4 Жирорастворимые витамины

2.5 Алкалоиды

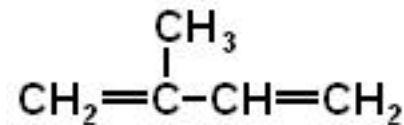
Химическая классификация



Неомыляемые липиды

Неомыляемые липиды не гидролизуются на более простые липиды. Их можно разделить на терпены (изопреноиды), эйкозаноиды и стероиды.

1. Терпены (изопреноиды)



Каротиноиды

Витамин А

Витамин Е

Витамин К

Витамин F

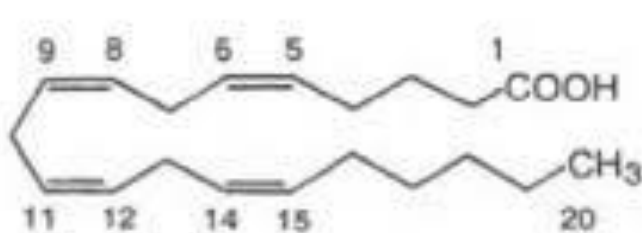


Рис. 1.11. Строение каротиноидов

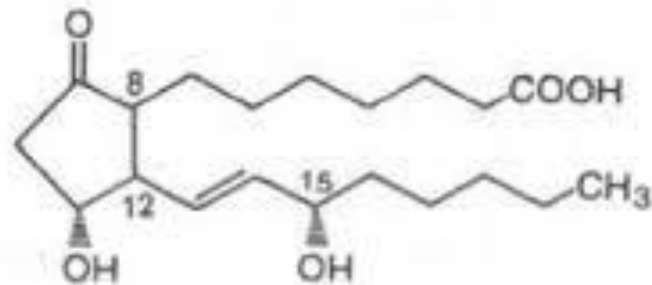
Неомыляемые липиды

2. Эйкозаноиды

являются производными арахидоновой (эйкозановой) кислоты. Эта кислота (C₂₀:₄) входит в состав фосфолипидов клеточных мембран.



Арахидоновая кислота

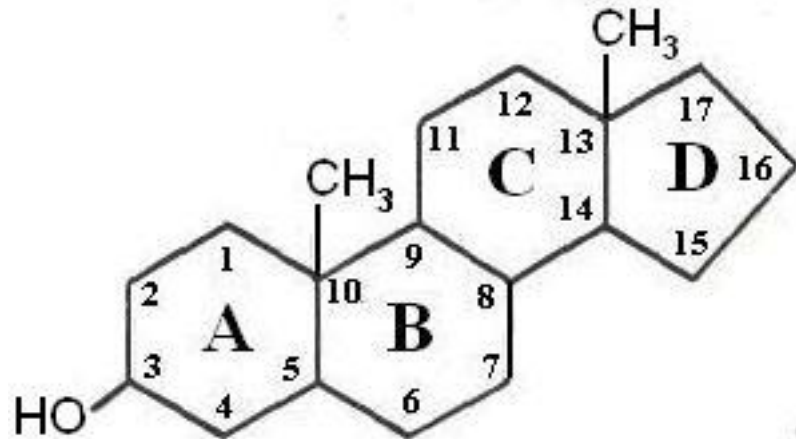
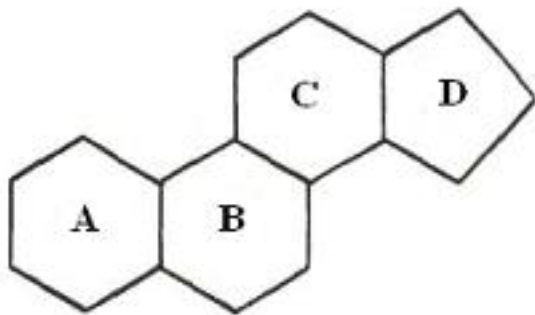


Простагландин E₁

Неомыляемые липиды

3. Стероиды

Основу их структуры составляет конденсированная циклическая система цикlopентан-пергидрофенантрена (стеран).



В природных стероидах в кольце есть два метильных заместителя (у C10 и C13) и гидроксильная группа у C3. К C17 в кольце присоединена боковая цепь

Неомыляемые липиды

Стероиды с боковой цепью, содержащей от 8 до 10 углеродных атомов, объединяют в класс, называемый стеринами.

Холестерин – это одноатомный спирт с одной двойной связью (C5=C6) и боковой цепью из восьми углеродов у C17 кольца стерана (рис. 3-3). По общему количеству атомов углерода в молекуле холестерин называют C27-стерин



Производные холестерина

7-дегидрохолестерин

Образуется из холестерина в коже и под воздействием УФ облучения превращается в витамин Д



Производные холестерина

Желчные кислоты (С24-стероиды).

Образуются в печени. В боковой цепи из 5 углеродов – карбоксильная группа.

В желчи человека 4 кислоты (холевая, дезоксихолевая, литохолевая и хенодезоксихолевая), преобладает холевая. Молекулы являются природными детергентами (содержат гидрофобную и гидрофильную части)

Производные холестерина



Производные холестерина

Стероидные гормоны (C21-18-стероиды)

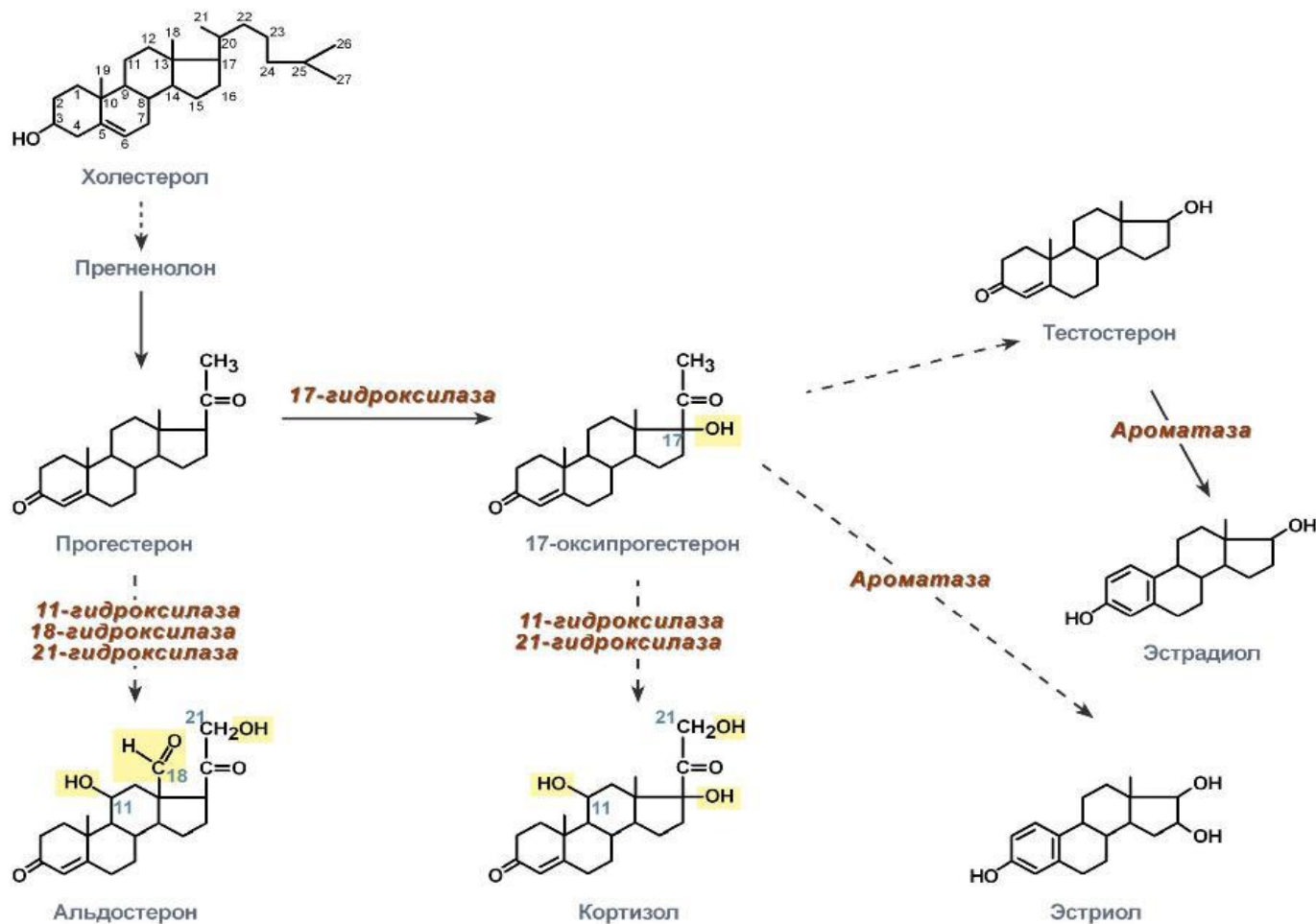
Минералокортикоиды (альдостерон C21)

Глюкокортикостероиды (кортикостерон и кортизол) –
C21-стероиды

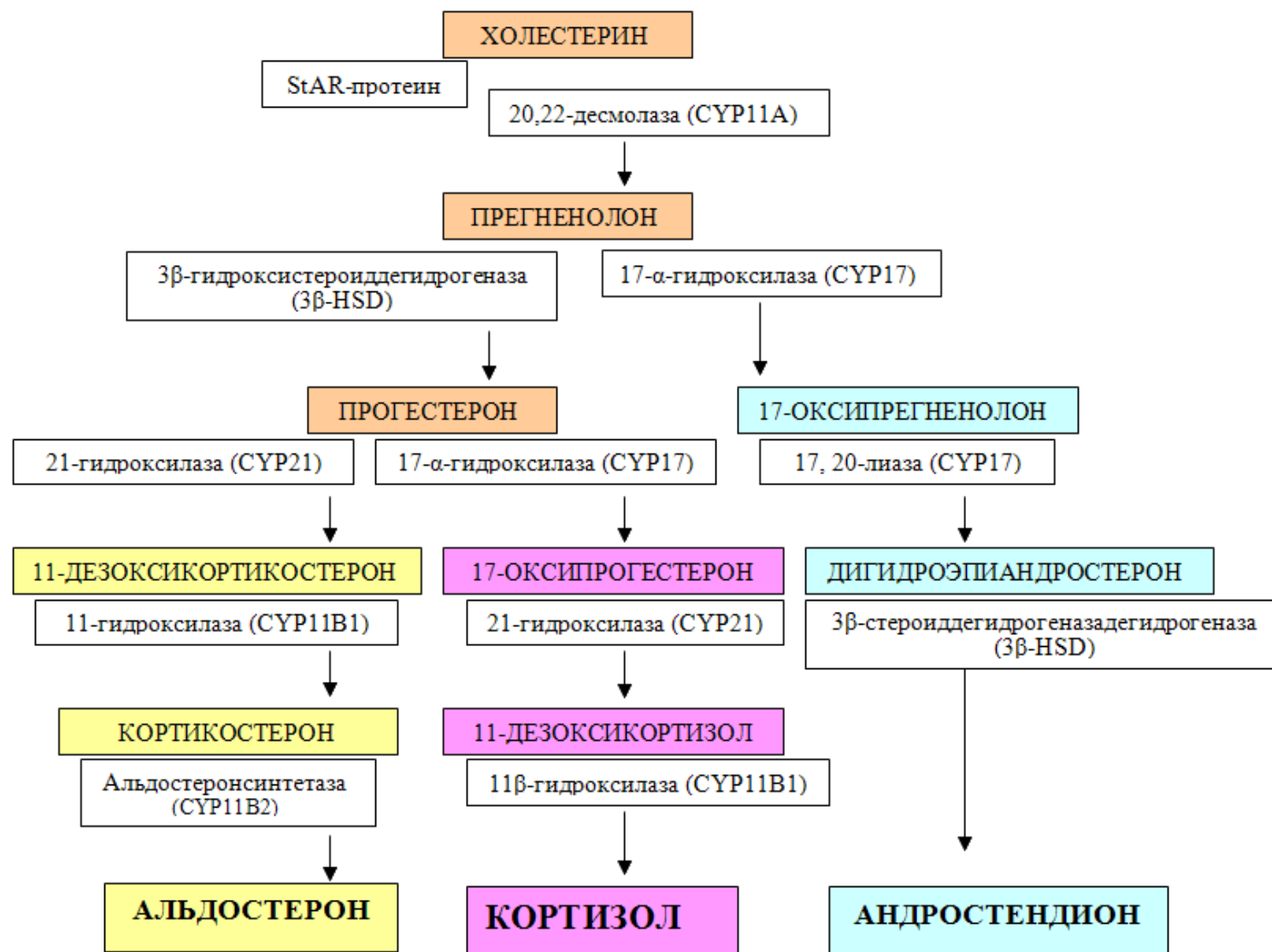
Мужские половые гормоны (тестостерон) – C19-
стероиды

Женские половые гормоны (эстрадиол) – C18-стероиды

Производные холестерина

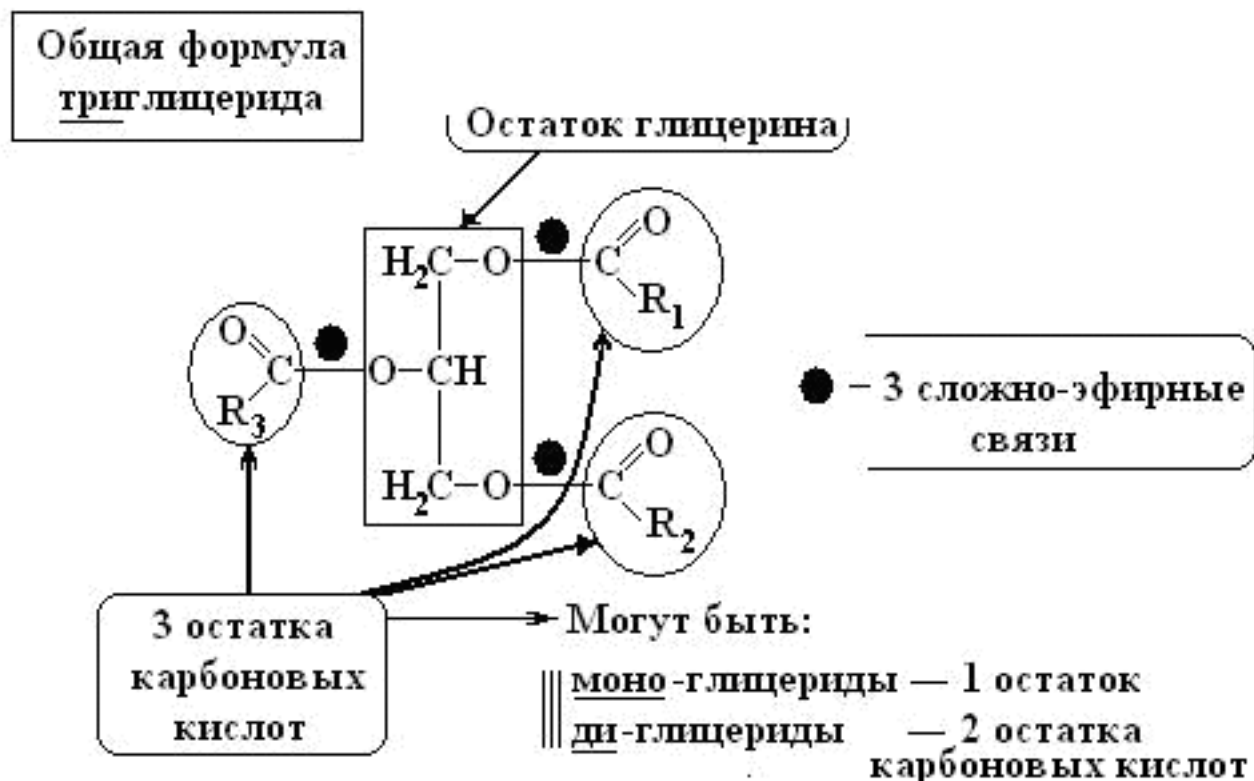


Производные холестерина



Омыляемые липиды

Триглицериды - это сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот



Омыляемые липиды

Карбоновые кислоты с длинными цепями (10-20 атомов углерода), называют жирные кислоты.

Жирные кислоты — алифатические (от греч. aleiphar — жир) одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью, содержащиеся в этерифицированной форме в жирах, маслах и восках растительного и животного происхождения



Классификация жирных кислот

Степень насыщения жирной кислоты определяется числом двойных связей между атомами углерода в ее молекуле.



Если все связи в молекуле единичны, то жирная кислота классифицируется как **насыщенная**

Жирные кислоты с наличием одной или более двойных связей классифицируются как **ненасыщенные**

Классификация жирных кислот

Ненасыщенные жирные кислоты —
все связи одинарные:

Каприновая C10: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$

Лауриновая C12: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

Миристиновая C14: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$

Пальмитиновая C16: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

Стеариновая C18: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Арахиновая C20: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$

Классификация жирных кислот

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

Классификация жирных кислот

Мононенасыщенные жирные кислоты (МНЖК) содержат одну двойную связь



мононенасыщенная жирная кислота



Классификация жирных кислот

Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) содержат две или более двойных связей.



полиненасыщенные жирные кислоты



Классификация жирных кислот

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

Физико-химические свойства триглицеридов

Молекулы триглицеридов полностью гидрофобны (не растворяются в воде). Агрегатное состояние при комнатной температуре зависит от состава жирных кислот:

жидкие – содержат ненасыщенные кислоты (растительные масла)

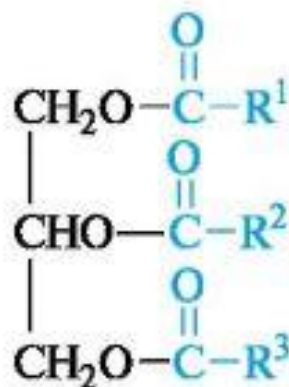
твёрдые – содержат насыщенные кислоты (животные жиры)

жир человека – при температуре тела – жидкий, но несколько различается по составу и консистенции в зависимости от локализации в теле

Плотность жира меньше 1, поэтому он легче воды и плавает на её поверхности

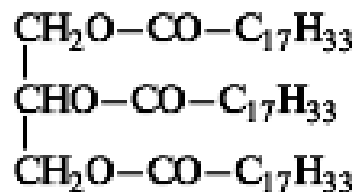
Физико-химические свойства триглицеридов

ОБЩАЯ СТРУКТУРА ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

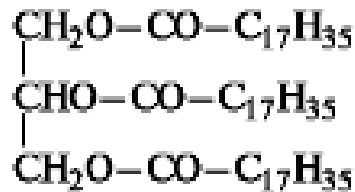


R^1CO , R^2CO , R^3CO –

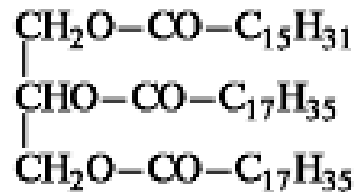
ацильные остатки высших жирных кислот



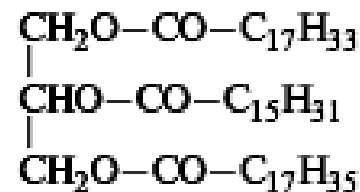
триолеоилглицерин
(триолеин)
т. пл. -17°C



тристеароилглицерин
(тристеарин)
т. пл. 71°C



1-пальмитоил-
дистеароилглицерин



1-олеоил-
2-пальмитоил-
3-стеароилглицерин

Химические свойства триглицеридов

Молекулы жира легко гидролизуются. Гидролиз может быть кислотным или щелочным

Схема кислотного гидролиза жира



Химические свойства триглицеридов

Молекулы жира легко гидролизуются. Гидролиз может быть кислотным или щелочным

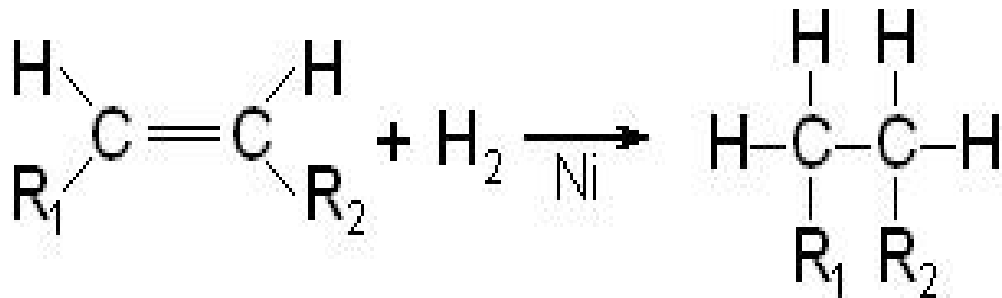
Схема щелочного гидролиза жира



Химические свойства триглицеридов

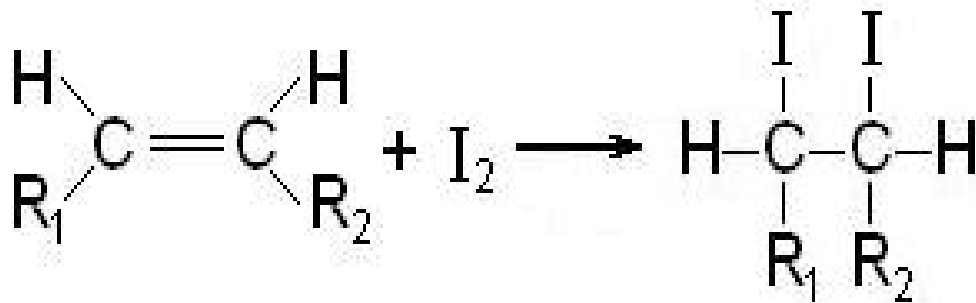
Молекулы жира, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот, вступают в реакции присоединения по двойным связям:

1. Реакция гидрирования или насыщения
(присоединение водорода в присутствии металлических катализаторов)



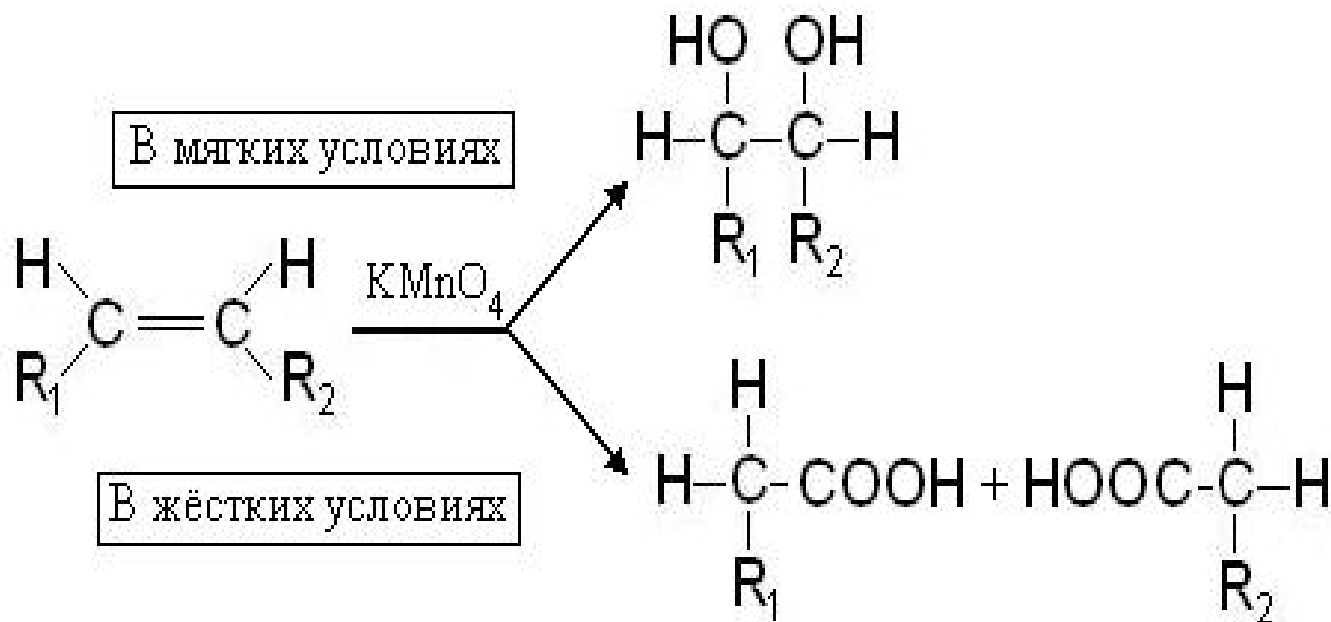
Химические свойства триглицеридов

2. Реакция галогенирования (присоединение чаще всего йода).



Химические свойства триглицеридов

3. Реакции окисления под действием воздуха – являются частью процесса, называемого прогорканием масла



Сложные омыляемые липиды

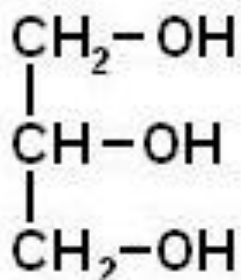


ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДЫ

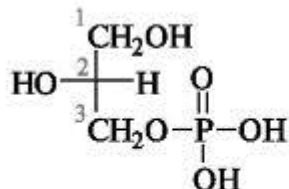
Фосфолипиды (ФЛ) – содержат 4 компонента:

1) Основа – СПИРТ

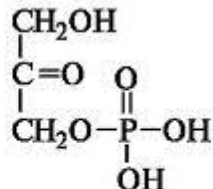
Глицерин



Глицерофосфолипид

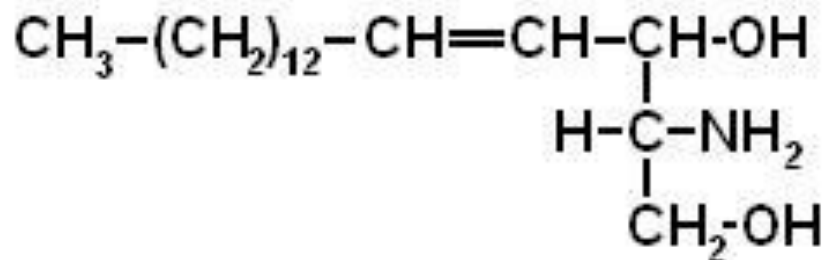


L-глицеро-3-фосфат



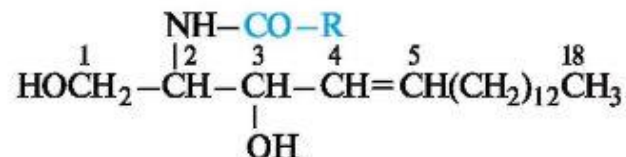
дигидроксиацетонфосфат

Сфингозин



Сфингофосфолипид

ОБЩАЯ СТРУКТУРА ЦЕРАМИДОВ



RCO – ацильный остаток высших жирных кислот

ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДЫ

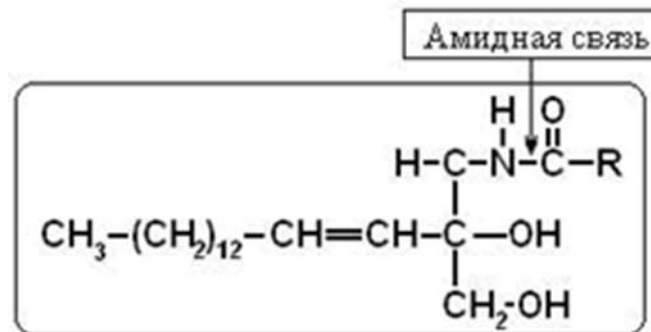
Фосфолипиды (ФЛ) – содержат 4 компонента:

2) Остатки жирных кислот (2 или 1)

Диглицерин



Керамид



Керамид

ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДЫ

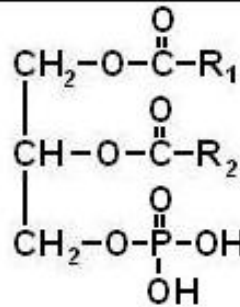
Фосфолипиды (ФЛ) – содержат 4 компонента:

3) Остаток фосфорной кислоты (H3PO4)

Фосфатидная кислота

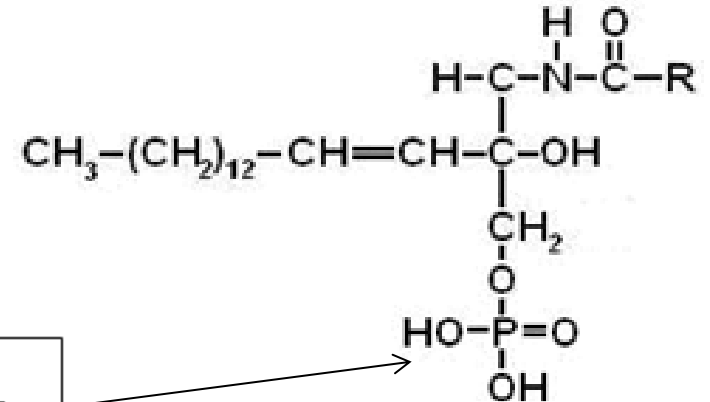
Фосфокерамид

Самый простой
фосфолипид - основа
всех глицероФЛ

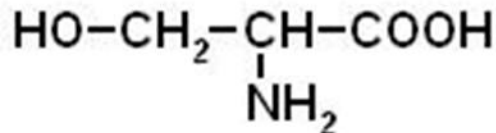


Фосфатидная
кислота

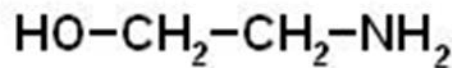
Место
присоединения
азотистого



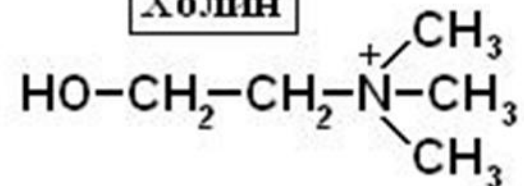
Серин



Этаноламин

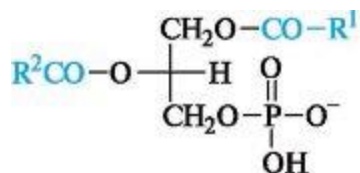


Холин



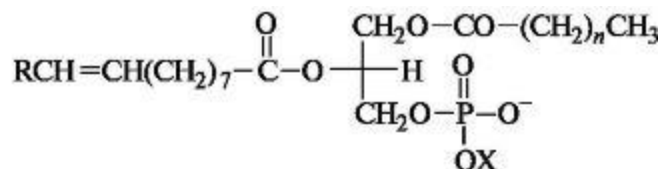
ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДЫ

Фосфатиды

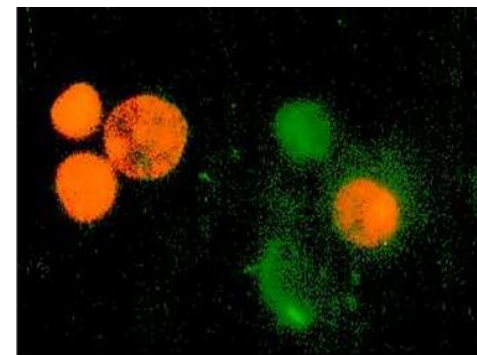


L-фосфатидовые кислоты

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



общая структура фосфатидов



в природных фосфатидах в положении 1 глицериновой цепи находится остаток насыщенной, в положении 2 - ненасыщенной кислоты, а один из гидроксил фосфорной кислоты этерифицирован многоатомным спиртом или аминспиртом (X - остаток этого спирта)

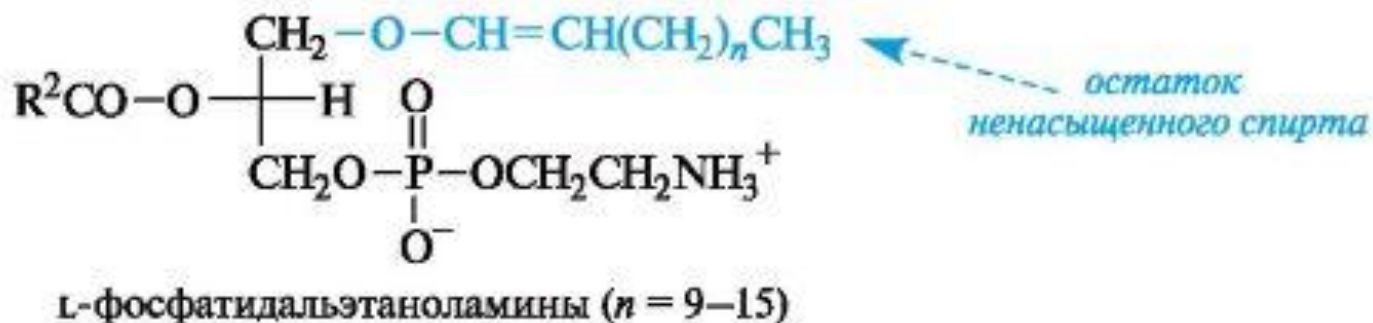
Фосфатидилсерин – этерифицирован серином

Фосфаэтаноламины – этаноламином

Фосфатидилхолины - холином

ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДЫ

Плазмалогены составляют до 10% всех липидов ЦНС



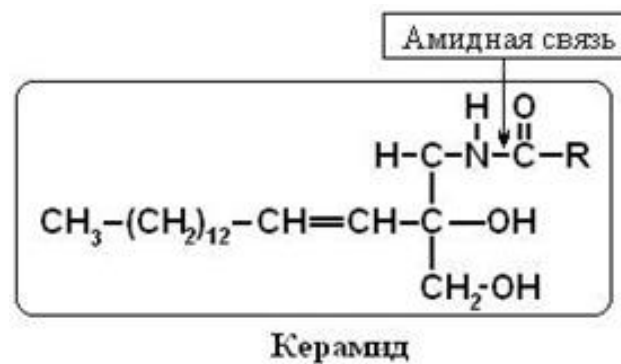
Сложные омыляемые липиды

Гликолипиды (ГЛ) – содержат 3 компонента: спирт – сфингозин, остаток жирной кислоты и углеводный остаток

В состав гликолипидов входят разные жирные С24 кислоты (лигноцериновая, нервоновая).

Содержат остаток цереброновой кислоты (2-гидроксилигноцериновая кислота).

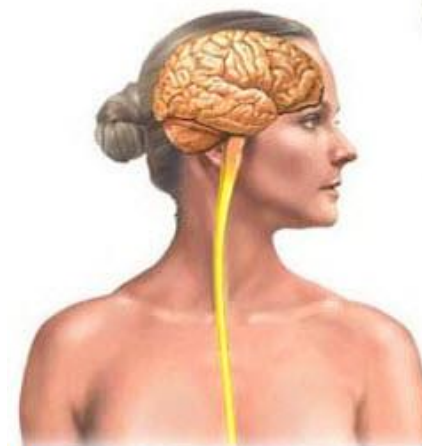
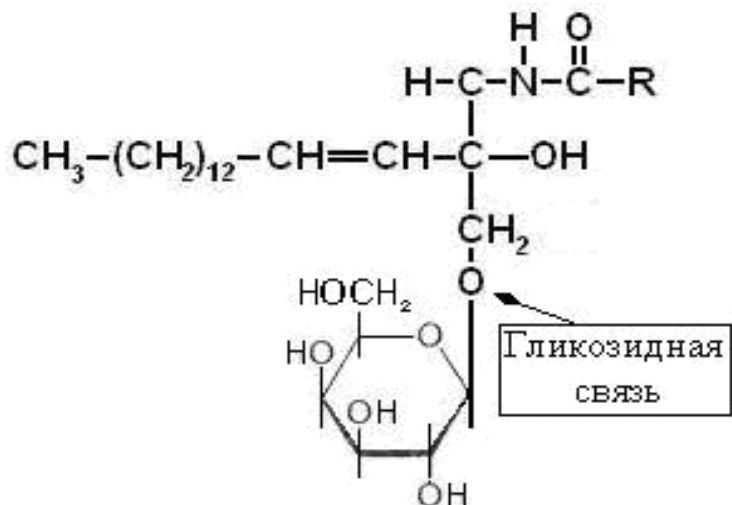
Делятся на две группы в зависимости от углеводного компонента: **цереброзиды** и **ганглиозиды**



Цереброзиды

Гликолипиды (ГЛ) – углеводный компонент –
моносахарид (β -D-галактоза, β -D-глюкоза)

Галактозилцерамид и
глюкозилцерамид
содержатся в миелиновых
оболочках мозга



Центральная нервная система
(головной и спинной мозг)

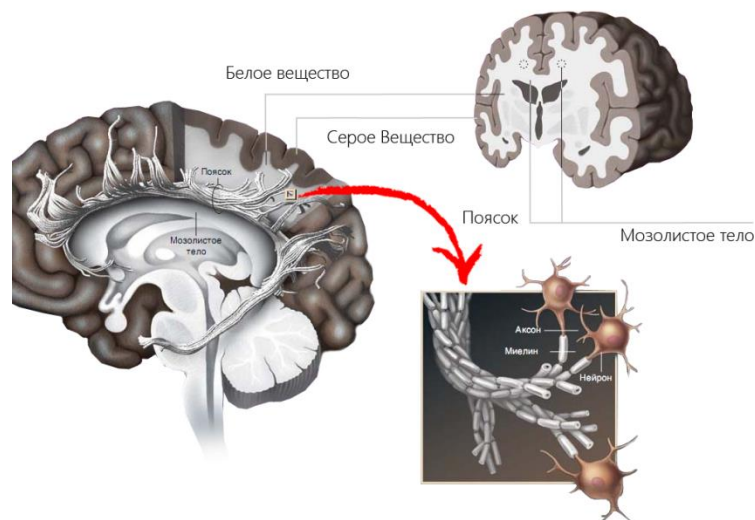
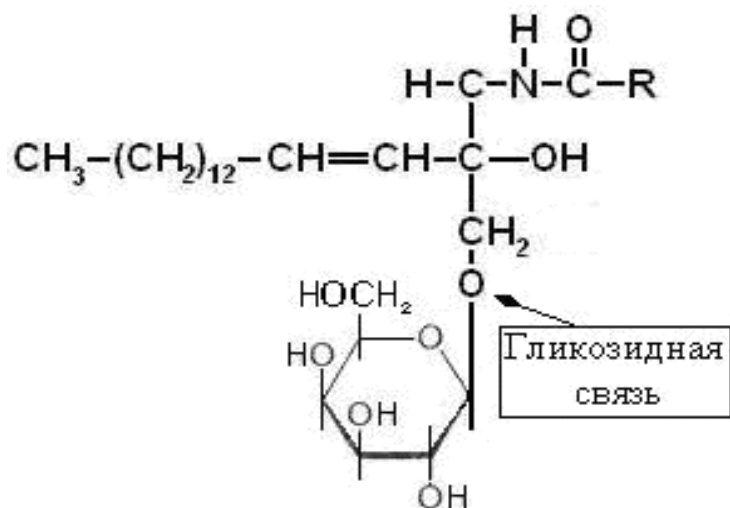


При рассеянном склерозе
разрушается миелиновая
оболочка нервных волокон

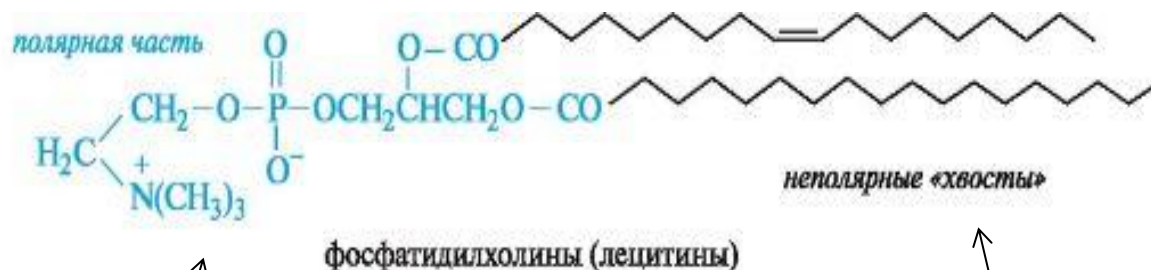
Ганглеозиды

Гликолипиды (ГЛ) – углеводный компонент –
тетрасахариды

Ганглиозиды содержатся в сером
веществе мозга



Свойства сложных омыляемых ЛИПИДОВ



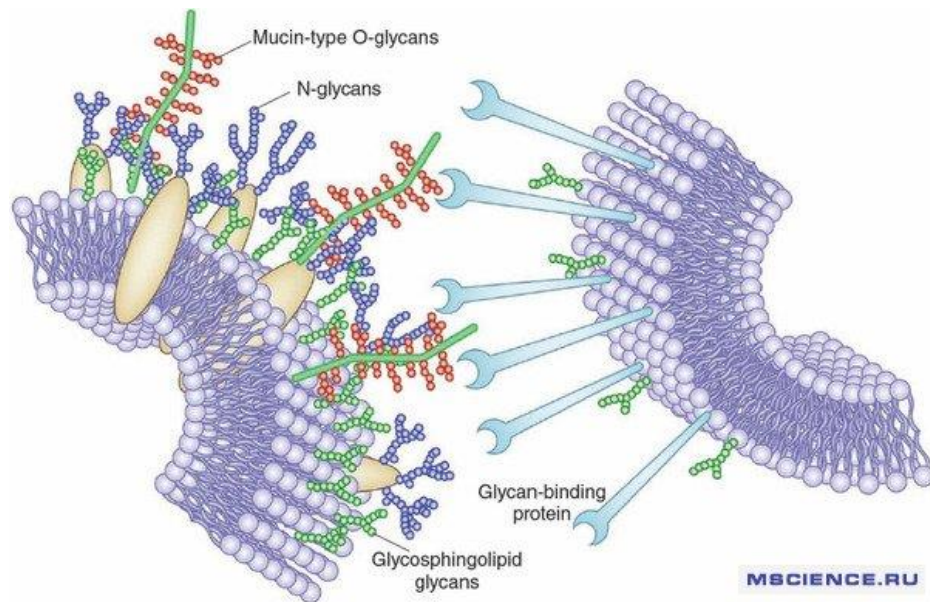
↑
Гидрофильная часть
(головка)

↑
Гидрофобная часть
(хвост)

Особенностью сложных липидов является их бифильность, обусловленная неполярными гидрофобными и высокополярными ионизированными гидрофильными группировками

Свойства сложных омыляемых ЛИПИДОВ

- Углеводные цепочки в составе молекул гликолипидов выполняют рецепторную функцию. Они участвуют
 - а) в процессах межклеточного взаимодействия
 - б) в контактном торможении клеточного роста
 - в) в связывании токсинов и обезвреживании ядов
 - г) в обеспечении иммунной активности определённых клеток крови
- Молекулы гликолипидов и фосфолипидов легко гидролизуются под действием кислоты или ферментов (в живых клетках).



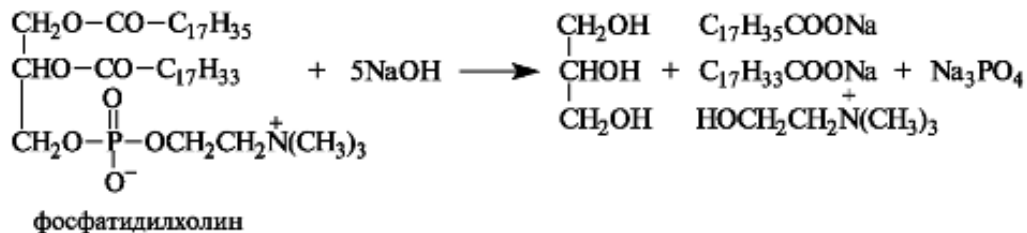
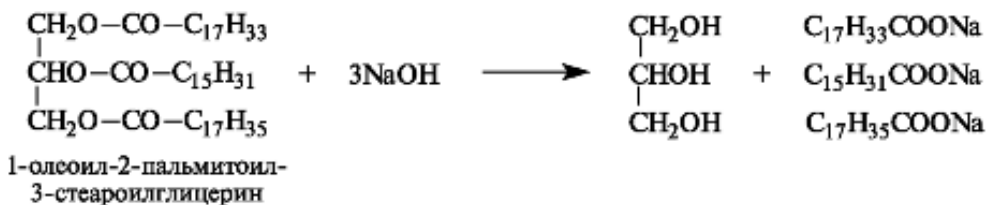
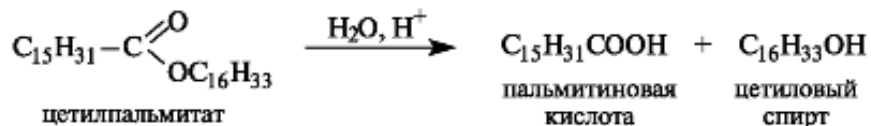
Свойства липидов

- На границе раздела фаз такие соединения действуют, как превосходные эмульгаторы.
- В составе клеточных мембран липидные компоненты обеспечивают высокое электрическое сопротивление мембраны, ее непроницаемость для ионов и полярных молекул и проницаемость для неполярных веществ.
- Жирные кислоты - слабые электролиты ($pK_a \sim 4,8$). Они в малой степени диссоциированы в водных растворах. При $pH < pK_a$ преобладает неионизированная форма, при $pH > pK_a$, т. е. в физиологических условиях, преобладает ионизированная форма $RCOO^-$.
- Растворимые соли высших жирных кислот называются мылами. Натриевые соли высших жирных кислот твердые, калиевые - жидкие. Как соли слабых кислот и сильных оснований мыла частично гидролизуются в воде, их растворы имеют щелочную реакцию

Свойства липидов

- **Гидролиз**

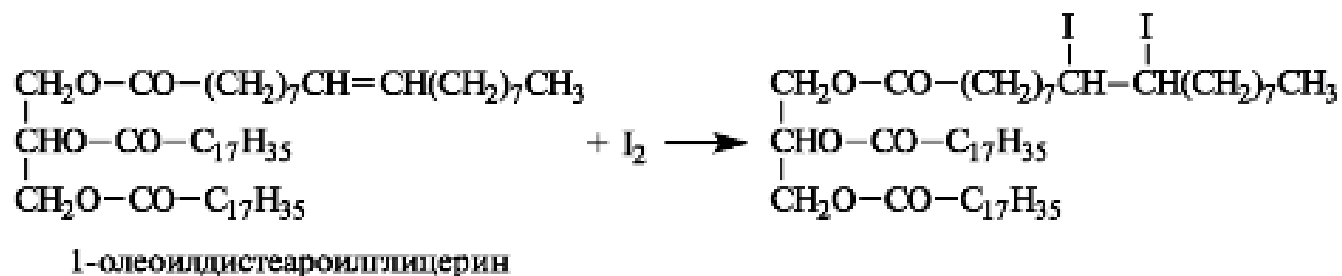
- С помощью реакции гидролиза устанавливают строение липидов, а также получают ценные продукты (мыла). Гидролиз - первая стадия утилизации и метаболизма пищевых жиров в организме.



Свойства липидов

- **Реакции 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 100г вещества. Состав природных жиров и масел и их иодные числа варьируют в достаточно широких пределах.

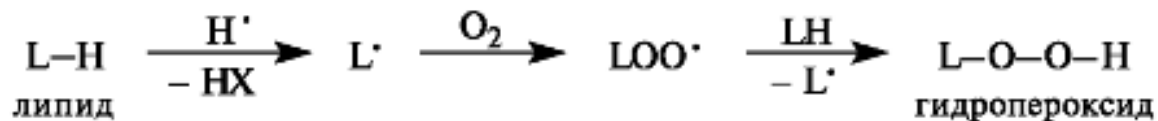


- Реакция 1-олеоил-дистеароилглицерина с иодом (иодное число этого триацилглицерина равно 30).

Свойства липидов

- **Реакции окисления**

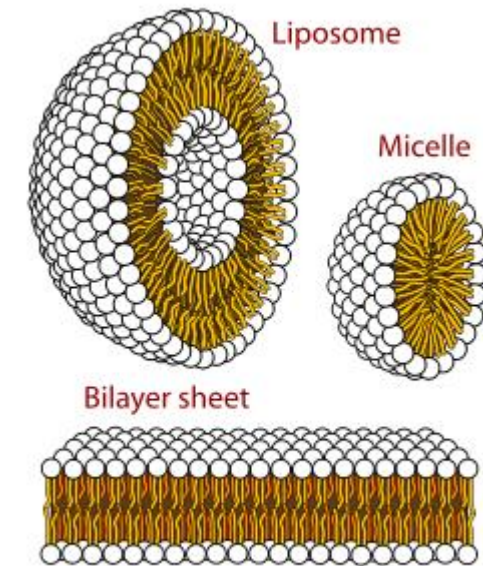
- Первичными продуктами взаимодействия липидов с молекулярным кислородом являются гидропероксиды, образующиеся в результате цепного свободнорадикального процесса



- Пероксидное окисление липидов - один из наиболее важных окислительных процессов в организме. Он является основной причиной повреждения клеточных мембран (например, при лучевой болезни).

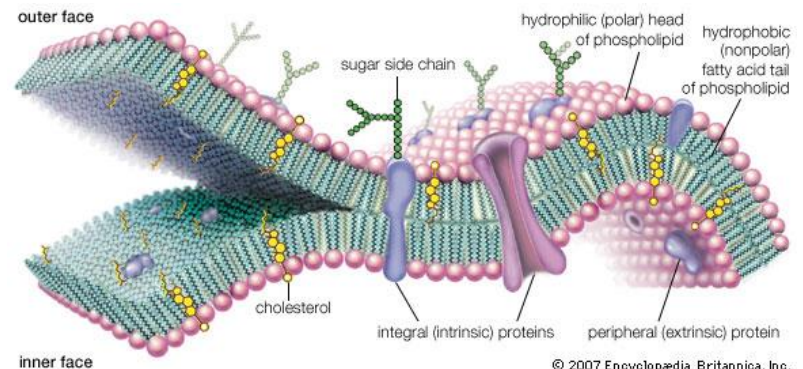
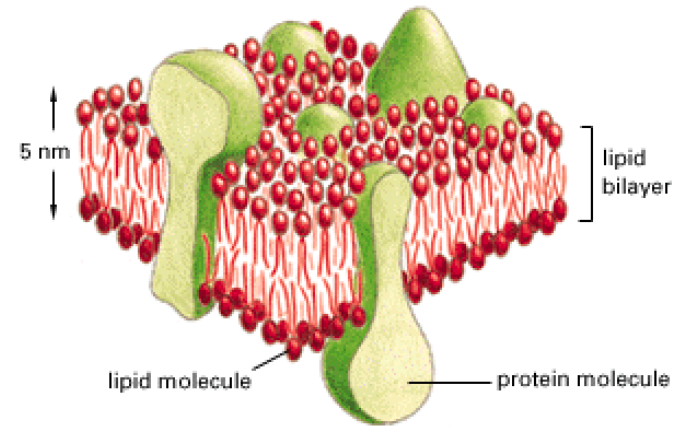
Формирование клеточных мембран

- Общее свойство всех фосфолипидов и гликолипидов – их **амфифильность**
- В водном окружении молекулы амфифилов, при определённой их концентрации, **легко ассоциируют** друг с другом и образуют мицеллы
- Фосфолипиды образуют такие мицеллы при очень низких концентрациях по принципу **«хвост к хвосту»**)
- Двойные слои из молекул фосфолипидов стремятся замкнуться на себя так, чтобы на концах слоёв не было углеводородных цепей, доступных для контакта с водой. Так образуются **билипидные везикулы**



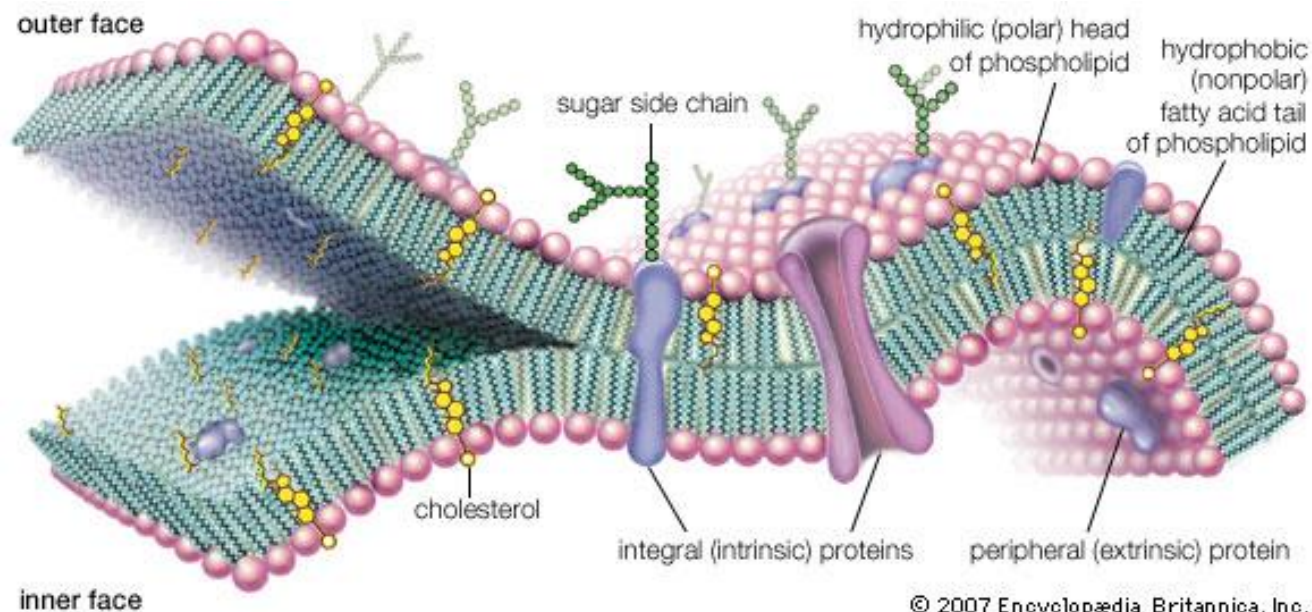
Формирование клеточных мембран

- В образовании билипидных слоёв участвуют главным образом **глицерофосфолипиды и гликолипиды**.
- Сформировавшиеся таким образом липидные бислои образуют основу всех клеточных мембран.
- Билипидные клеточные мембраны включают в себя белковые молекулы. Соотношение липид:белок в мембранах меняется от 1:4 до 4:1. Молекулы белка могут располагаться интегрально или периферически.
- В состав мембран входят сложные белки – **гликопротеины**



Формирование клеточных мембран

- Липиды в составе мембран обеспечивают её свойство непроницаемости для ионов и многих полярных молекул (избирательная проницаемость мембран).
- Белки **гликопротеины** и **гликолипиды** своими углеводными компонентами отвечают за рецепторные свойства мембран.





Благодарю за внимание!