

РХТУ им. Д.И. Менделеева

БИОХИМИЯ

“Липиды и их производные”

**к.б.н. Белодед Андрей
Васильевич**

ЛИПИДЫ

Группа органических соединений биологического происхождения очень разнообразных по химической структуре (производные спиртов и жирных кислот, изопреноидные соединения, стерины и т.д.), но родственных по **физико-химическим свойствам**, путям биосинтеза (расщепления), выполняемым функциям.

Согласно более раннему определению: липиды – это все гидрофобные, растворимые в органических растворителях соединения организма.

Нерастворимы в воде. Собирательная группа, включающая множество соединений.

Классификация липидов

Липиды

Простые

Сложные

Омыляемые липиды (подвергаются щелочному гидролизу, при этом в продуктах обнаруживаются соли жирных кислот = мыла)

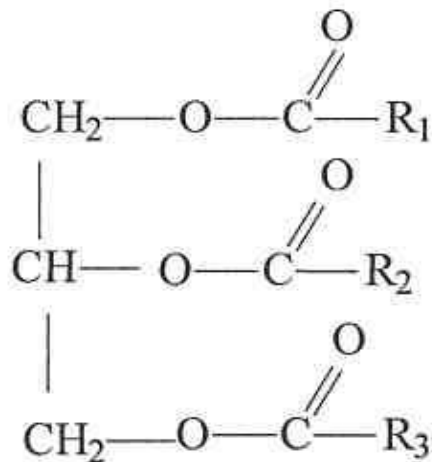
Липидоподобные соединения
(липоиды)

Неомыляемые липиды
(не являются эфирами жирных кислот)

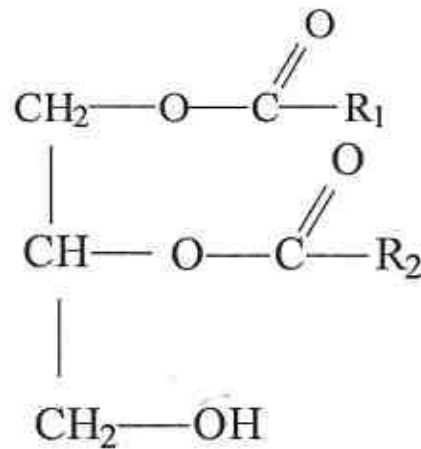
Простые липиды

Сложные эфиры глицерина и жирных кислот:

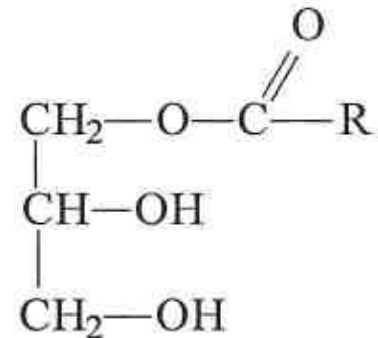
- Ацилглицериды
- Диацилглицериды
- Триацилглицериды – это ЖИРЫ



триглицерид

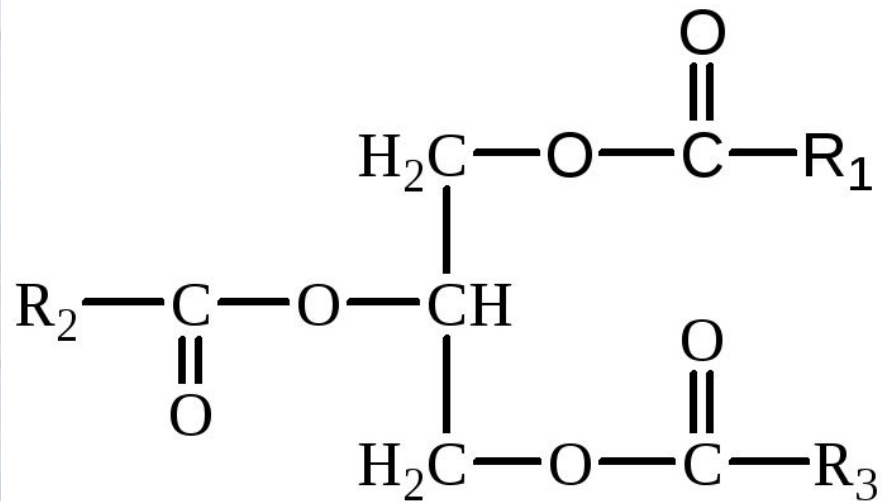


диглицерид



моноглицерид

Простые липиды



Если жирнокислотные остатки различны, то 2 атом С глицеринового остатка ассиметричен и имеет L-конфигурацию.



Жиры животного происхождения как правило имеют температуру плавления выше комнатной – следовательно твердые вещества.

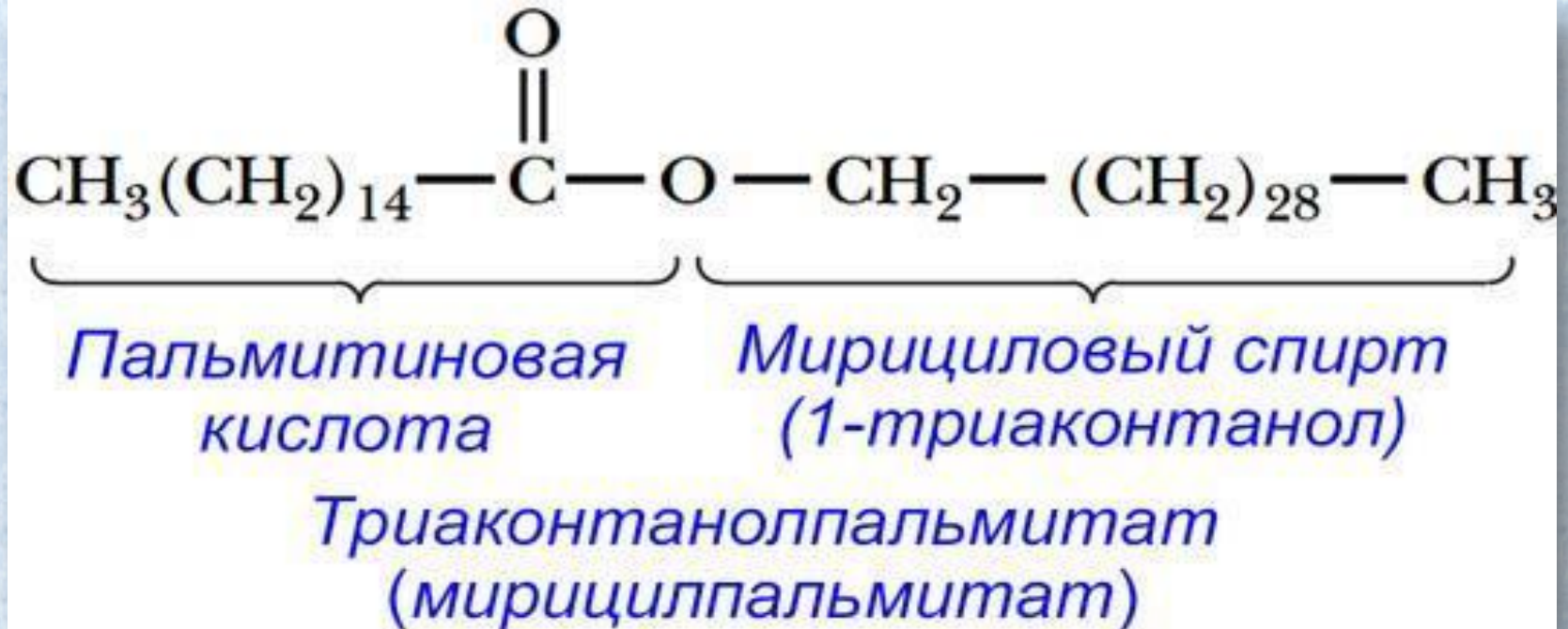


Жиры растительного происхождения – жидкие при комнатной температуре – называются маслами.

Простые липиды (продолжение)

Воска – сложные эфиры жирной кислоты и длинноцепочечного спирта.

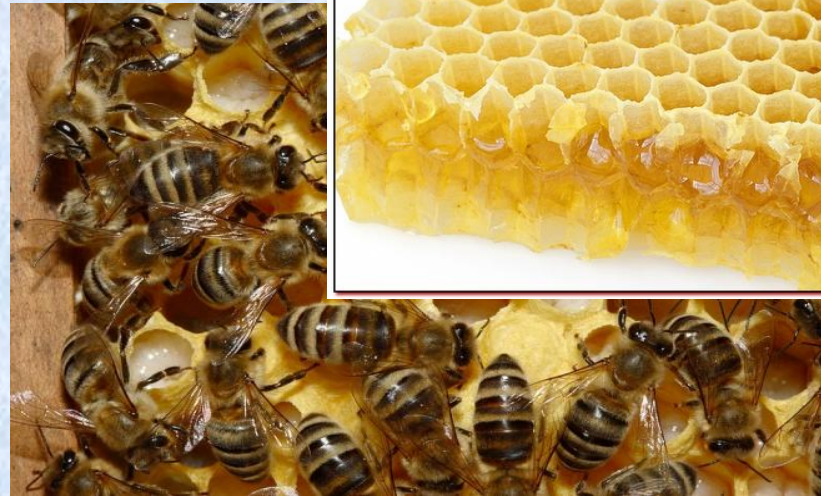
Пример – мирицилпальмитат, цетилпальмитат



Компонент пчелиного воска

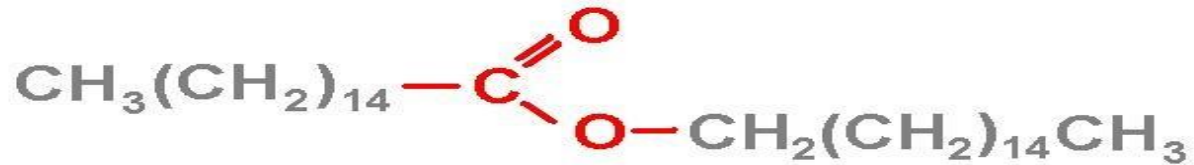
Простые липиды (продолжение)

- Большая часть воска по-прежнему используется для производства вощины для нужд пчеловодства;
- Используется для производства свечей;
- В натуральной косметике
- Пищевая промышленность (покрытие некоторых видов сыра с целью предотвращения от высыхания);
- Изготовление выплавляемых моделей для литья;
- Компонент натуральных полировочных составов для мебели, деревянных изделий, паркетных полов, составная часть защитных мастик, например, для изделий из мрамора.



Простые липиды (продолжение)

Цетилпальмитат



Главный компонент кашалотового жира (спермацета). Во времена массового китобойного промысла из спермацета изготавливали свечи, позднее его использовали как смазочный материал и основу для приготовления кремов и мазей. Из него также получали цетиловый спирт для производства синтетических детергентов.

С развитием промышленной химии и с запретом промышленного промысла китообразных был вытеснен или синтетическими аналогами, или более эффективными и дешевыми природными композициями (масло жожоба)

Простые липиды (продолжение)

ИТАК, простые липиды – это сложные эфиры
ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Жирные кислоты – алифатические одноосновные обычно неразветвленные органические кислоты, содержащие от 4 атомов С.

Делятся на:

- Низшие 4 – 7 атомов С
- Средние 8 – 12 атомов С
- Высшие более 12 атомов С

Могут быть полностью насыщенными (предельные, насыщенные жирные кислоты) соединениями или содержать двойные связи (ненасыщенные жирные кислоты).

Простые липиды (продолжение)

Примеры насыщенных жирных кислот:

- C12 – лауриновая
- C14 – миристиновая
- C16 – пальмитиновая
- C18 – стеариновая
- C20 – арахидиновая

Высшие предельные жирные кислоты



C₁₅H₃₁COOH Пальмитиновая кислота (гексадекановая кислота)



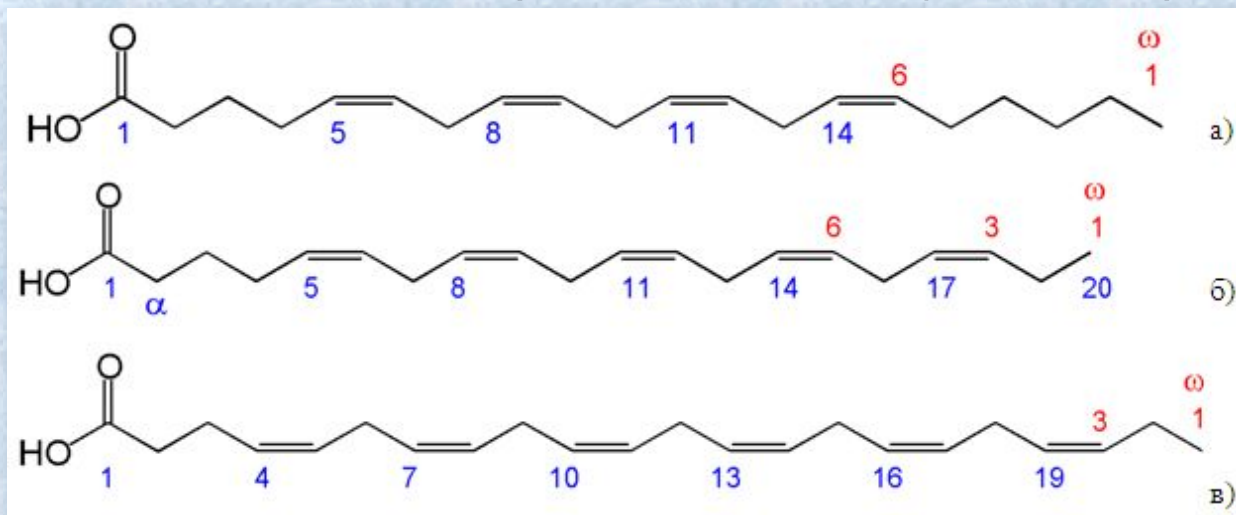
C₁₇H₃₅COOH Стеариновая кислота (октадекановая кислота)

Простые липиды (продолжение)

Примеры ненасыщенных жирных кислот:

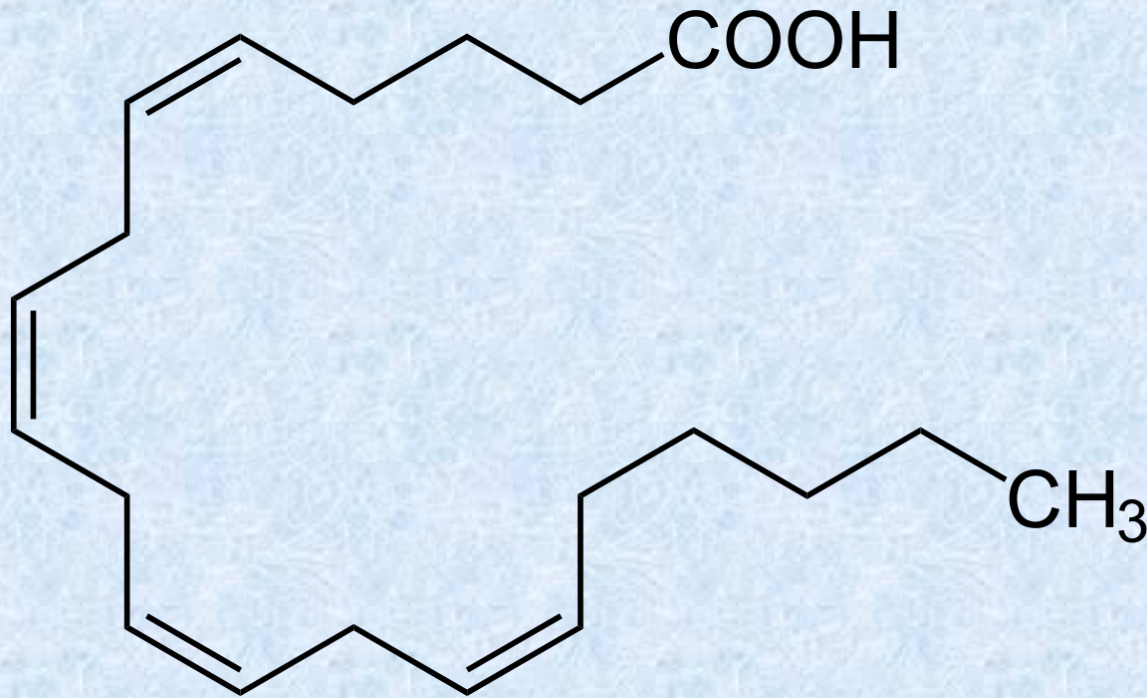
- Пальмитоолеиновая C16:1 Δ9
- Олеиновая C18:1 Δ9
- Линолевая C18:2 Δ9,12
- Линолеиновая C18:3 Δ9,12,15
- Арахидоновая C20:4 Δ5,8,11,14

Жирные кислоты, содержащие 2 и более “=” называются **полиненасыщенными жирными кислотами (ПНЖК)**. Их организм человека не способен синтезировать из насыщенных жирных кислот.



Простые липиды (продолжение)

Арахидоновая, эйкозапентаеновая, докозагексаеновая
ПНЖК – важнейшие БАВ и предшественники
гормонов.



Арахидоновая кислота

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЛИПИДОВ (ЖИРОВ И ВОСКОВ)

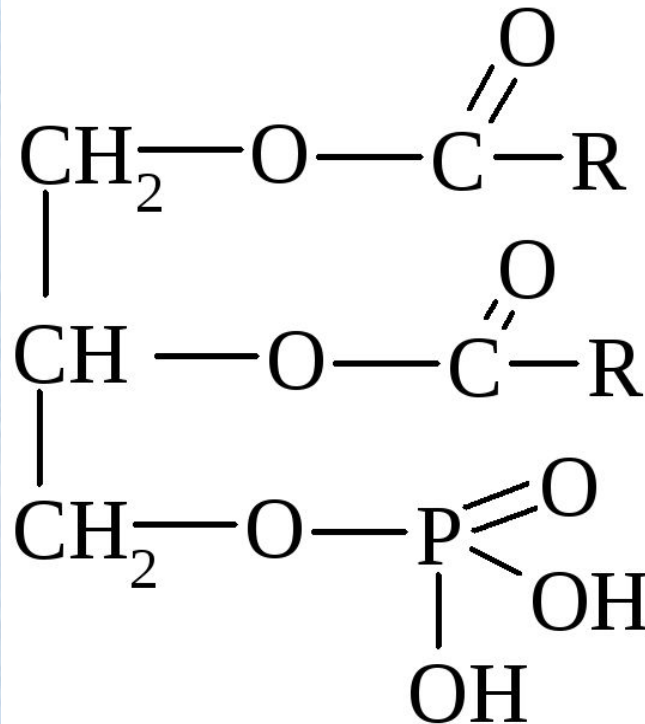
- Гидрофобность молекул – нерастворимость в воде! биологическая функция – смазочный материал, если необходимо предотвратить намокание (водоплавающие) или излишнее испарение воды, и даже строительный материал (соты).
- Низкая теплопроводность. Биологическая функция – теплоизолирующий жировой слой.
- Низкая плотность. Биологическая функция – плавучесть водных организмов.
- Температура плавления зависит от жирнокислотного состава. Чем длиннее жирные кислоты – тем выше температура плавления. Чем больше ненасыщенных жирных кислот – тем ниже.
- Но самые главные функции жиров – **запасающая и энергетическая**.
Причем “долговременный” запас у животных – это жиры, а у растений могут быть и жиры, и углеводы. Почему?
- Жиры “менее окисленные” соединения. Выше калорийность на 1 грамм.
Таскать с собой легче.

Сложные липиды

Липиды на основе глицерина и других спиртов, содержащие не только остатки жирных кислот.

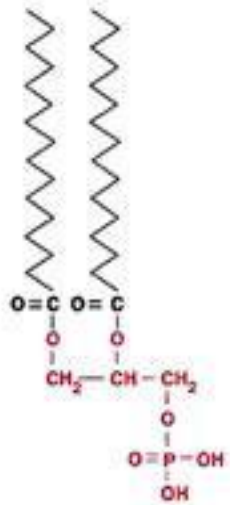
Фосфоацилглицериды, сфинголипиды, гликолипиды и т.д.

НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА:

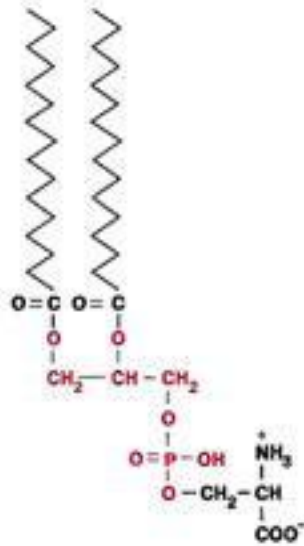


Сложные липиды (продолжение)

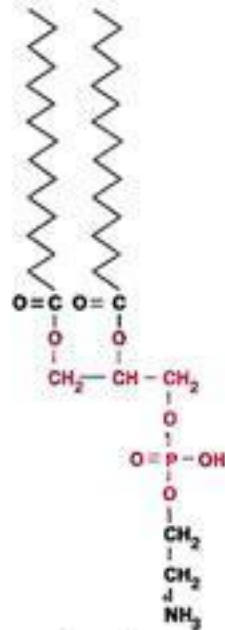
К остатку фосфорной кислоты может присоединяться серин, этаноламин, холин и т.д.



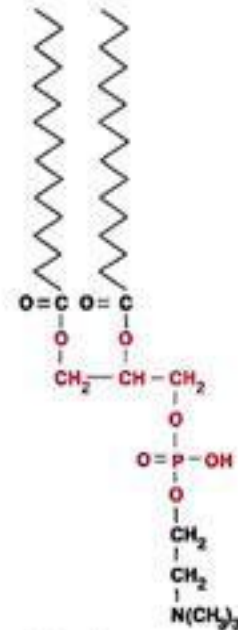
Фосфатидная кислота



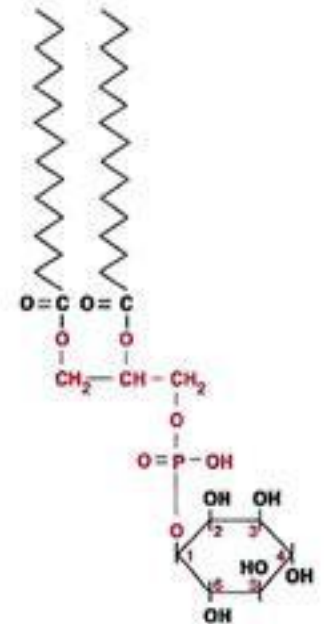
Фосфатидилсерин



Фосфатидил-
этанолламин



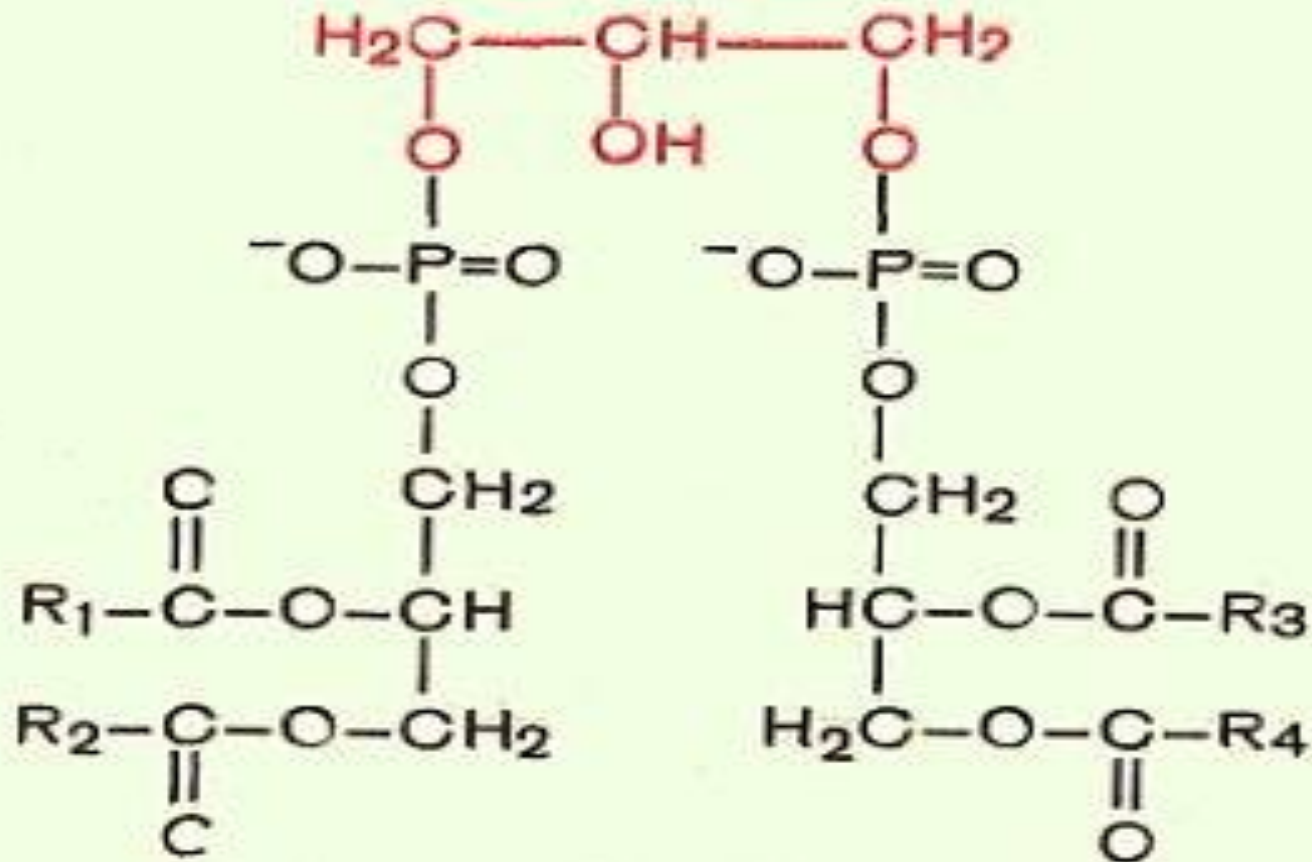
Фосфатидилхолин
(лецитин)



Фосфатидилинозитол

Сложные липиды (продолжение)

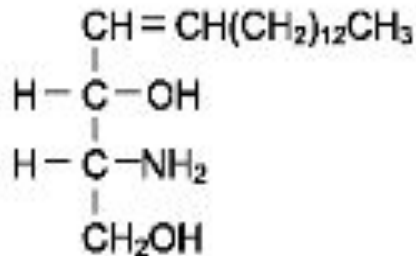
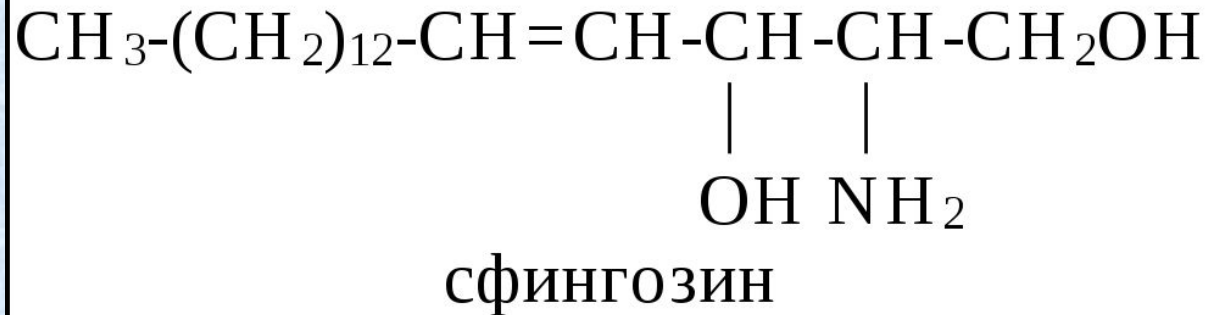
Дифосфатидилглицерин – кардиолипин



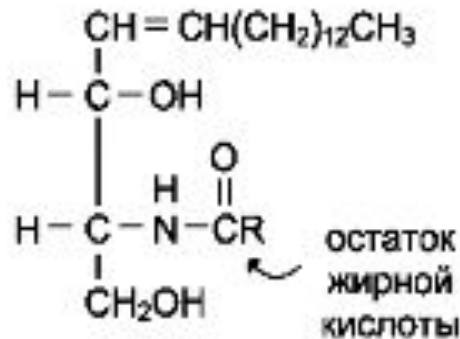
Кардиолипин

Сложные липиды (продолжение)

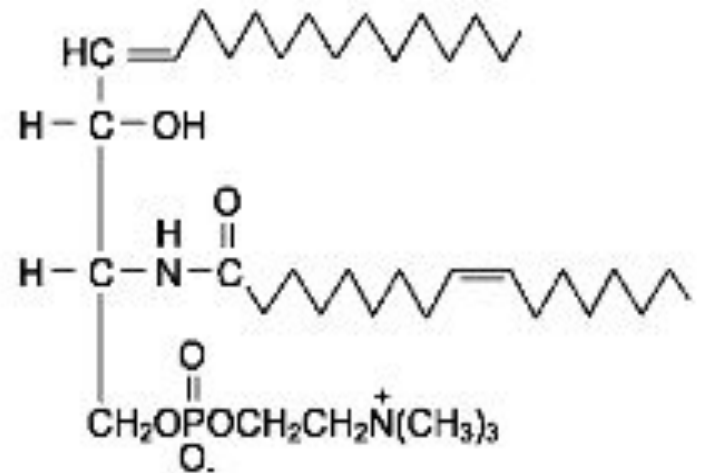
СЛОЖНЫЕ ЛИПИДЫ НА ОСНОВЕ СФИНГОЗИНА



Сфингозин



Церамид
N-ацилсфингозин



Сфингомиелин

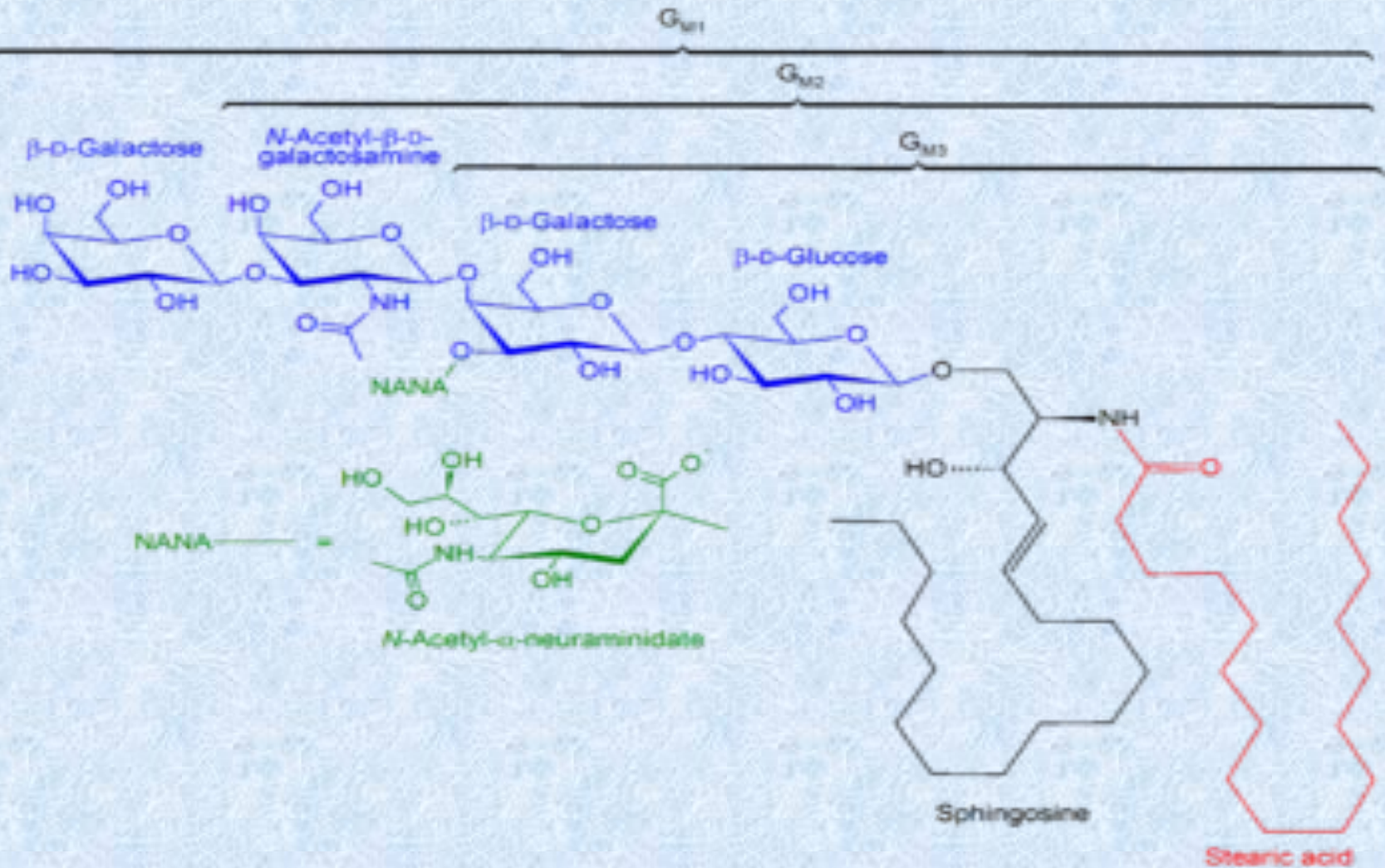
Сложные липиды (продолжение)

Церебразиды, глобозиды и ганглиозиды



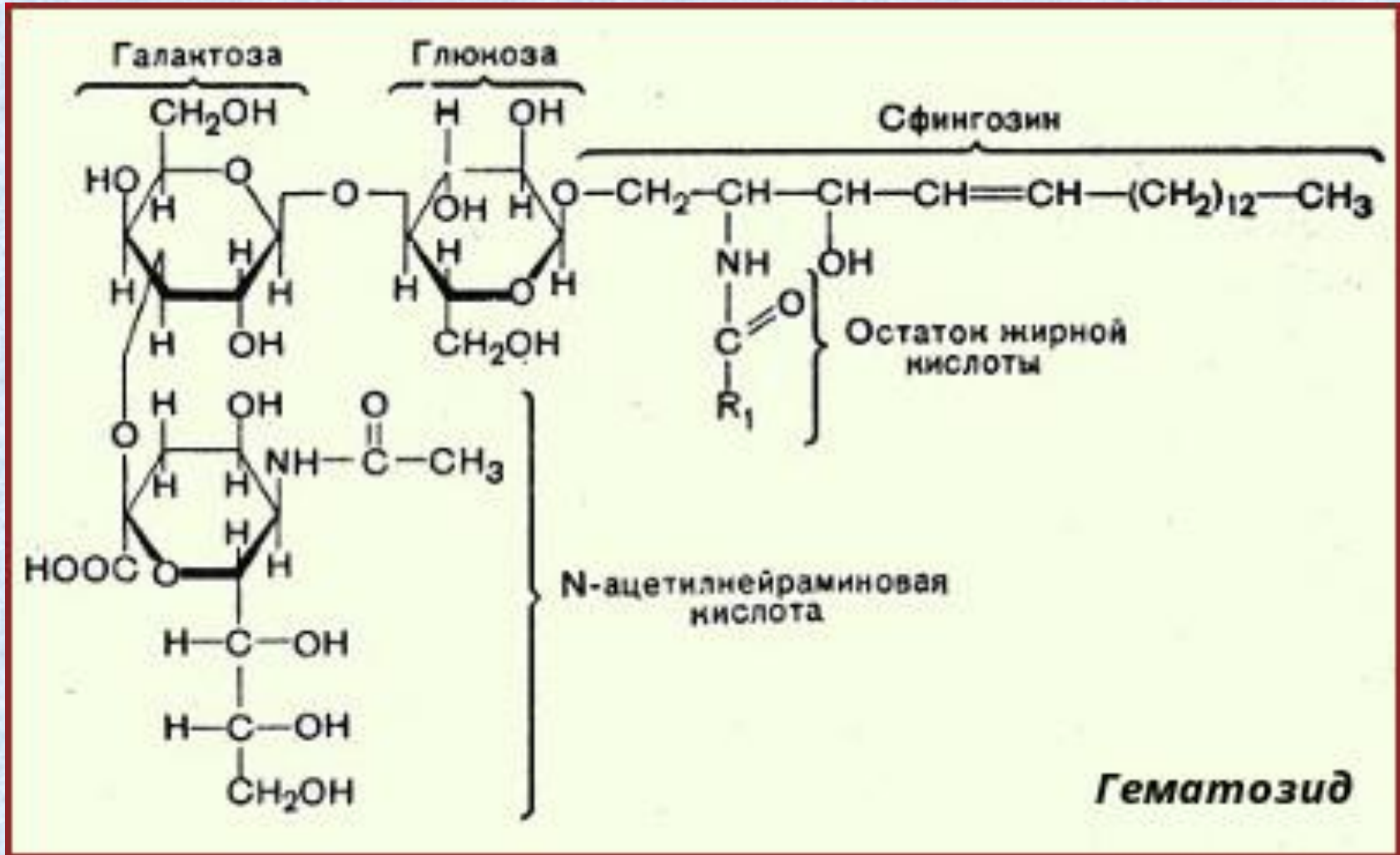
Сложные липиды (продолжение)

Ганглиозиды:

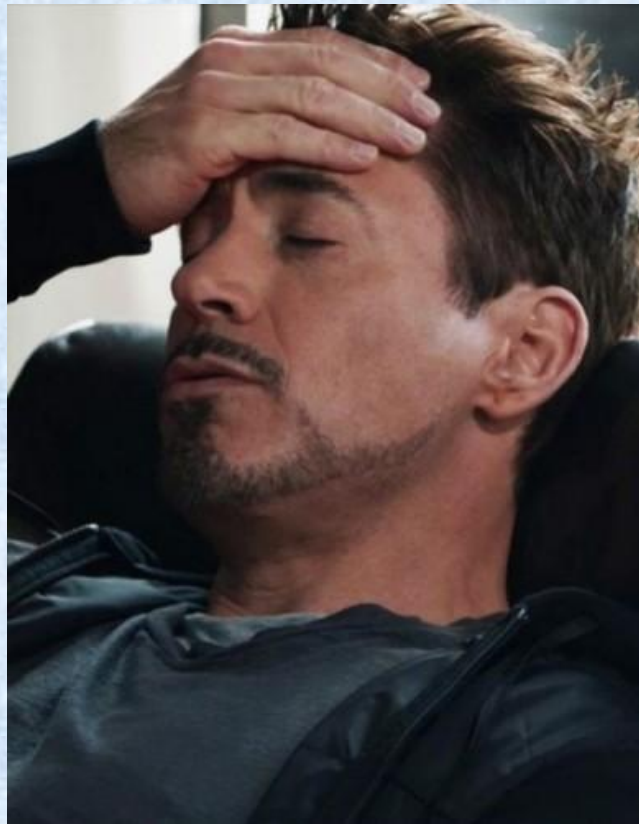


Сложные липиды (продолжение)

Ганглиозиды:

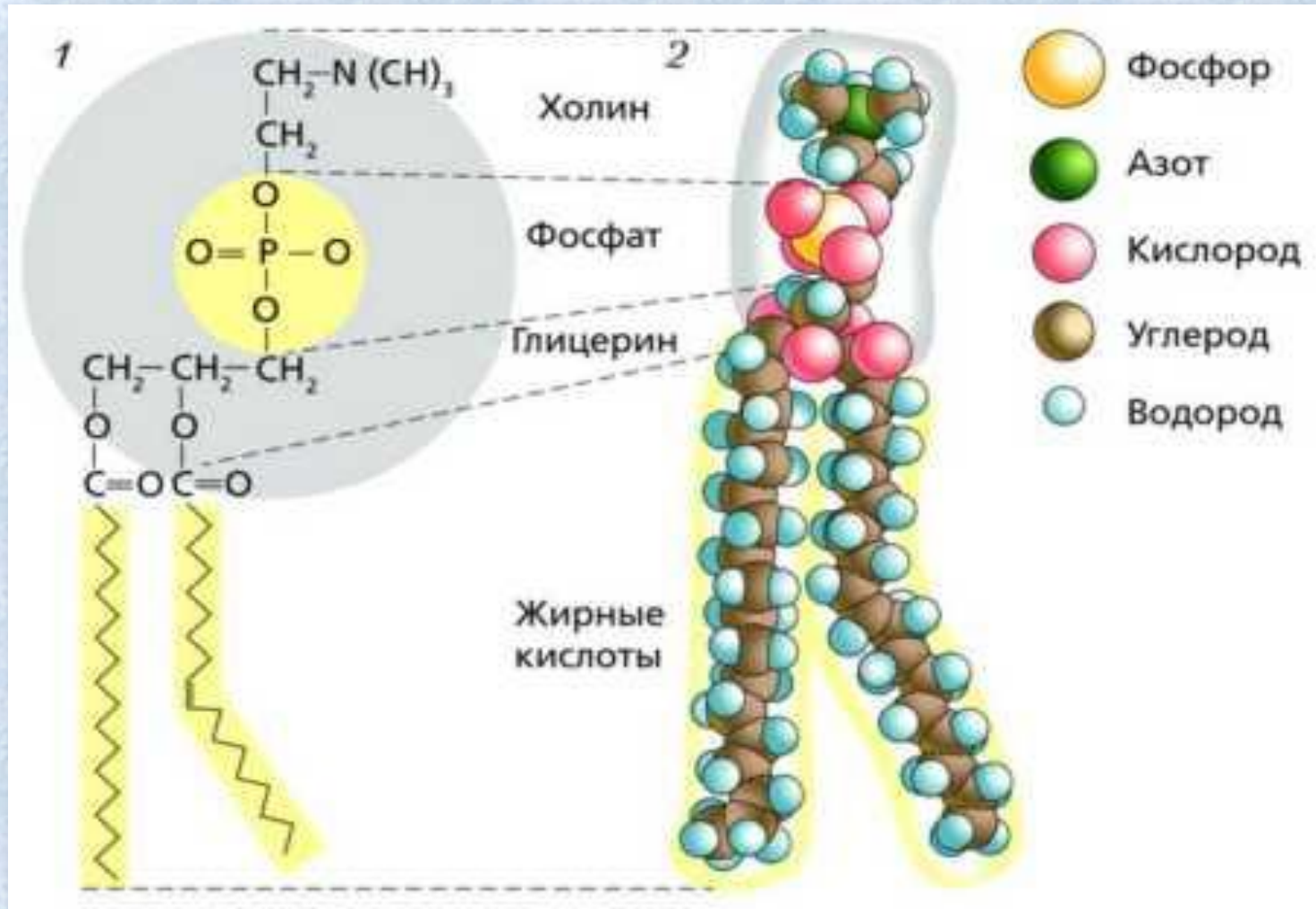


**ЗАЧЕМ ТАКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ СЛОЖНЫХ
ЛИПИДОВ?
ЧТО ОБЩЕГО У НИХ?
КАКАЯ ФУНКЦИЯ?**



Сложные липиды (продолжение)

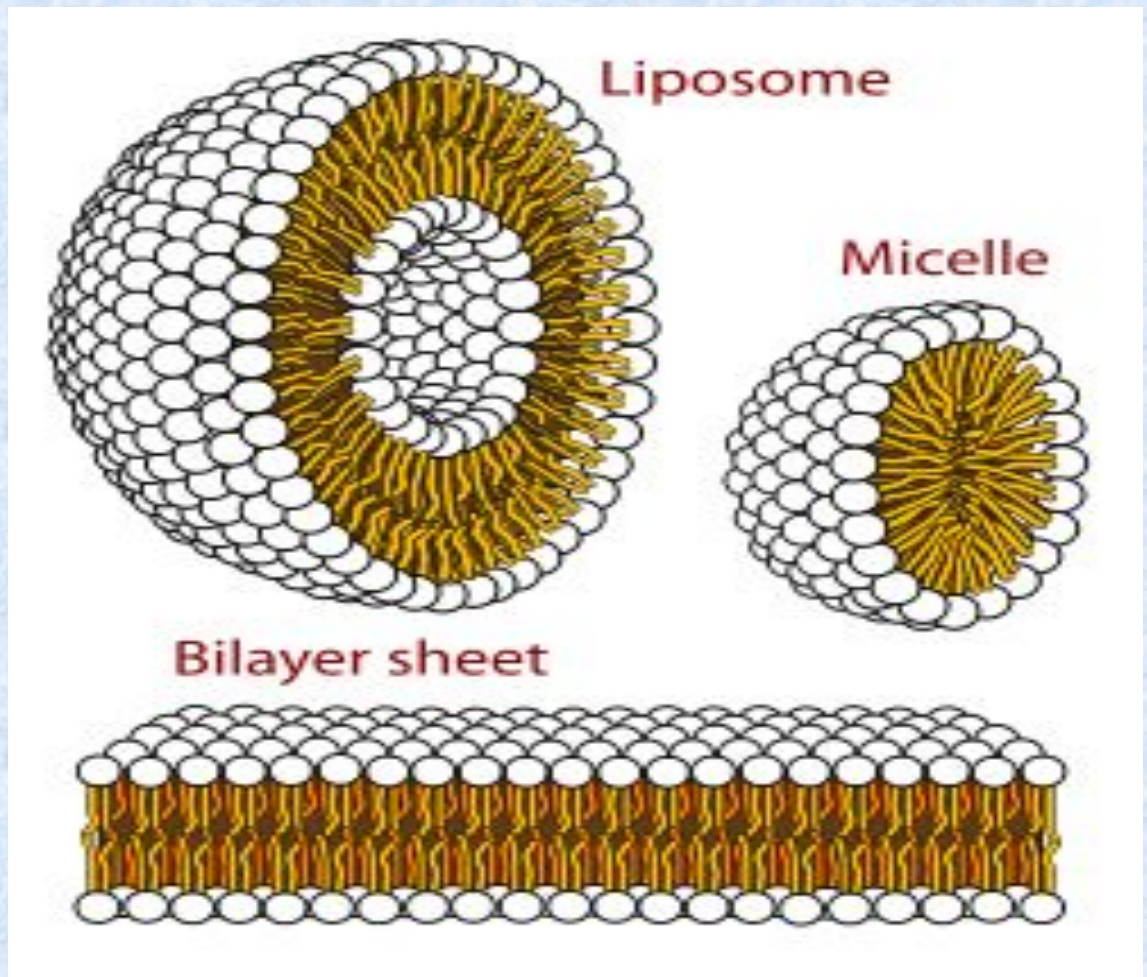
Все сложные липиды – амфифильные соединения
(гидрофобные и гидрофильные)



Сложные липиды (продолжение)

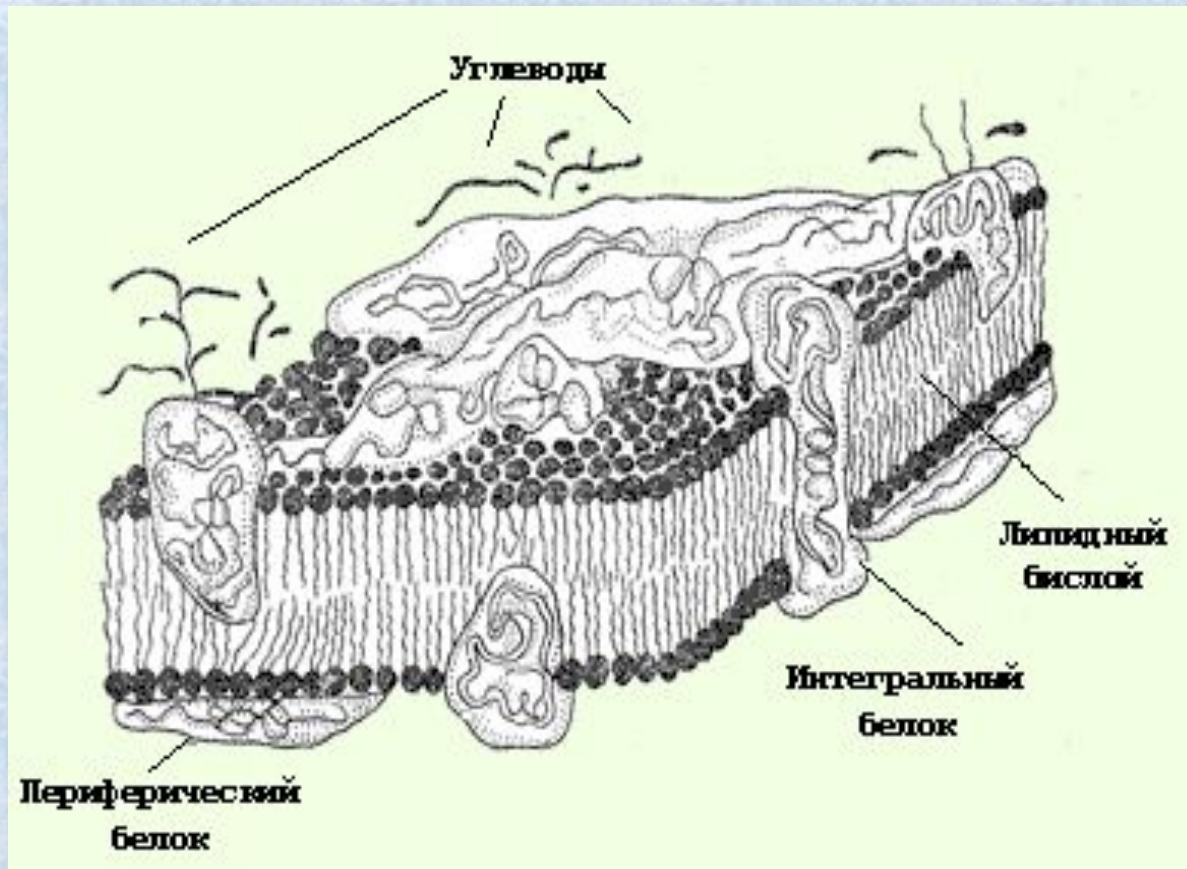
Лецитин.

В водных растворах при определенных концентрациях могут самопроизвольно формировать липосомы и билипидные слои.



Сложные липиды (продолжение)

СЛОЖНЫЕ ЛИПИДЫ – СТРУКТУРНАЯ ОСНОВА БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН



Жидкостно-мозаичная структура мембран.

Сложные липиды (продолжение)

Функция мембран – не только **барьерная** (отделять содержимое клетки от окружающей среды или содержимое органелл от цитоплазмы).

Избирательный транспорт с помощью мембранных белков, создание электрохимического градиента, каталитические реакции в мембранных комплексах, в том числе реакции окисления восстановительных эквивалентов и синтез АТФ.

Структурная, регуляторная/рецепторная и коммуникативная (контакт и распознавание клеток).

ЛИПОИДЫ (ТРЕТЬЯ ГРУППА ЛИПИДОВ)

Сюда относят все гидрофобные биологические соединения, которые не относятся к простым и сложным липидам.

Сборная солянка: стероиды, терпены, оксипирины, углеводороды, жирорастворимые витамины и т.д.

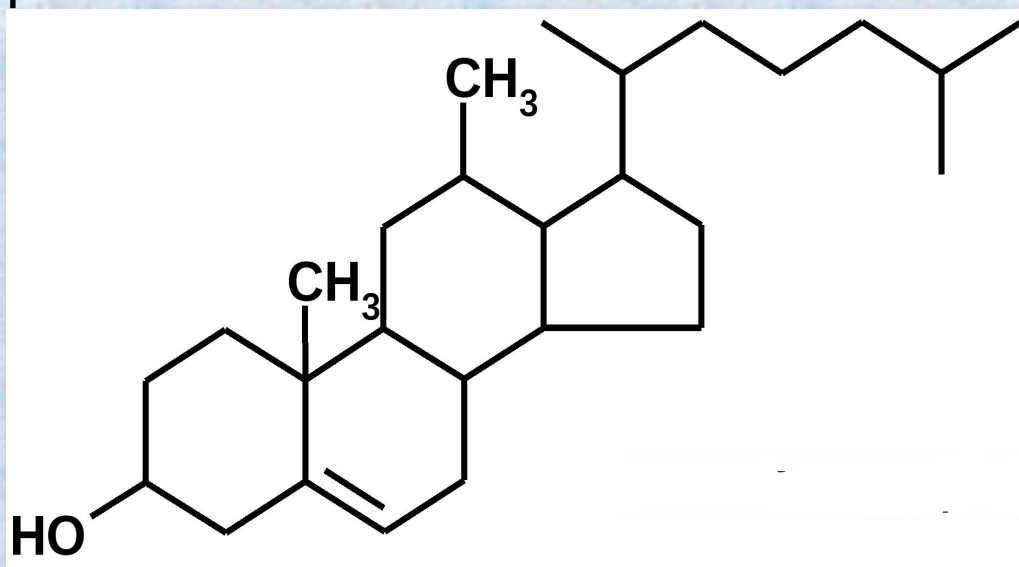
Общим является “неомыляемость” – не содержат сложных эфиров жирных кислот.

ЛИПОИДЫ (продолжение)

ХОЛЕСТЕРИН

Гидрофобный спирт, содержит жесткий “скелет” и подвижный “хвост”

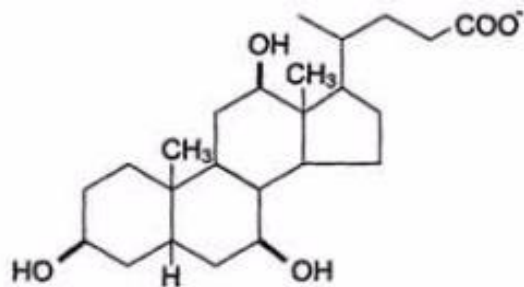
Холестерин находится в животных, но не в растительных жирах. В растениях и грибах содержатся близкие по структуре к холестерину соединения – фитостерины, в том числе эргостерин.



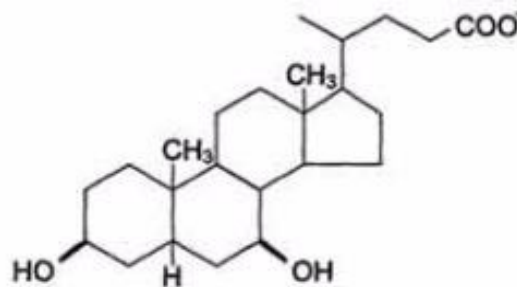
ЛИПОИДЫ (продолжение)

Функции холестерина

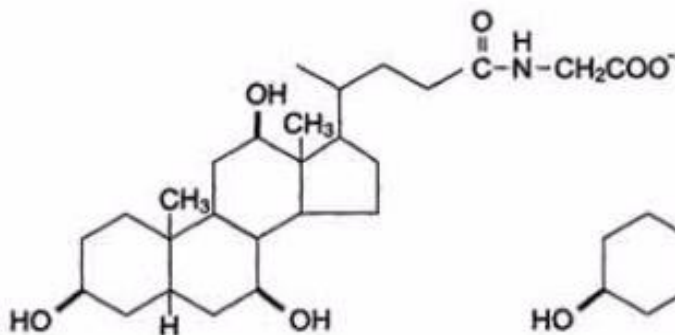
- Входит в состав мембран, регулируя их “текучесть”
- Является предшественником желчных кислот



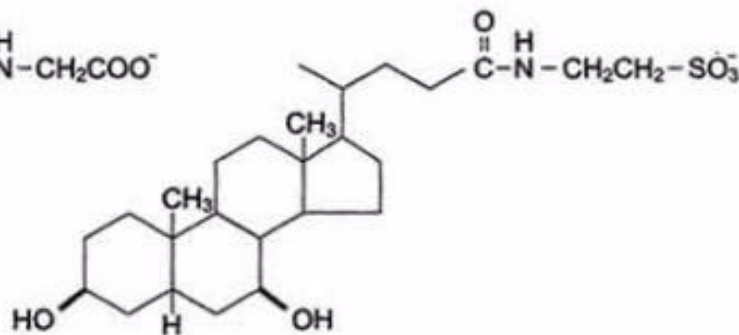
Холевая кислота



Хенодезоксихолевая кислота



Гликохолевая кислота



Таурохенодезоксихолевая кислота

ЛИПОИДЫ (продолжение)

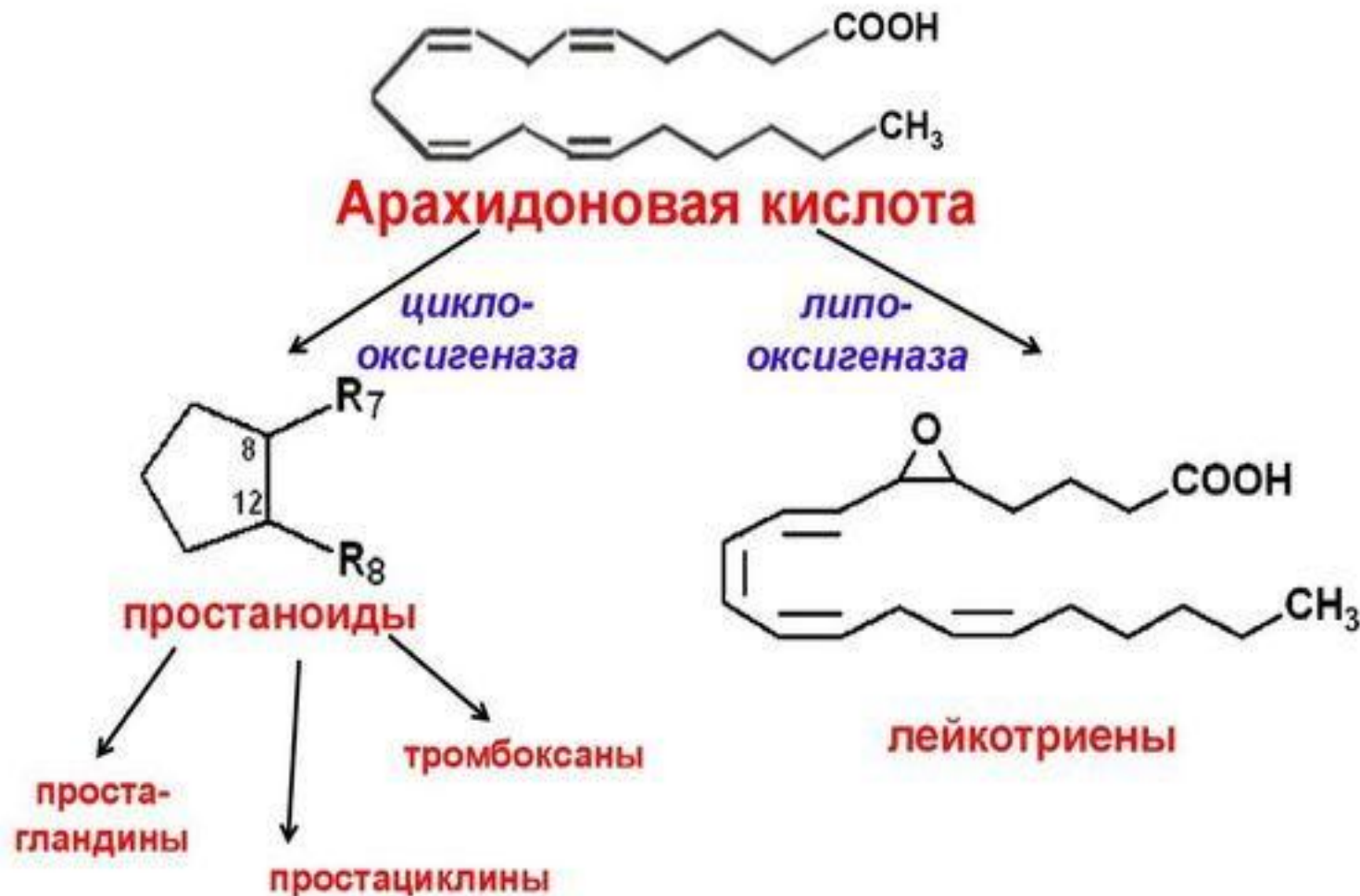
Функции холестерина (продолжение)

- Является предшественником половых гормонов (андрогенов, эстрогенов)
Стероидные гормоны – контролеры экспрессии генов, определяющих развитие скелета, мускулатуры, вторичных половых признаков и особенностей поведения.
- Является предшественником кортикостероидов (глюкокортикоидов, минералокортикоидов), регулирующих углеводно-липидный обмен, электролитный баланс.
- Является предшественником витаминов группы D (холекальциферол).

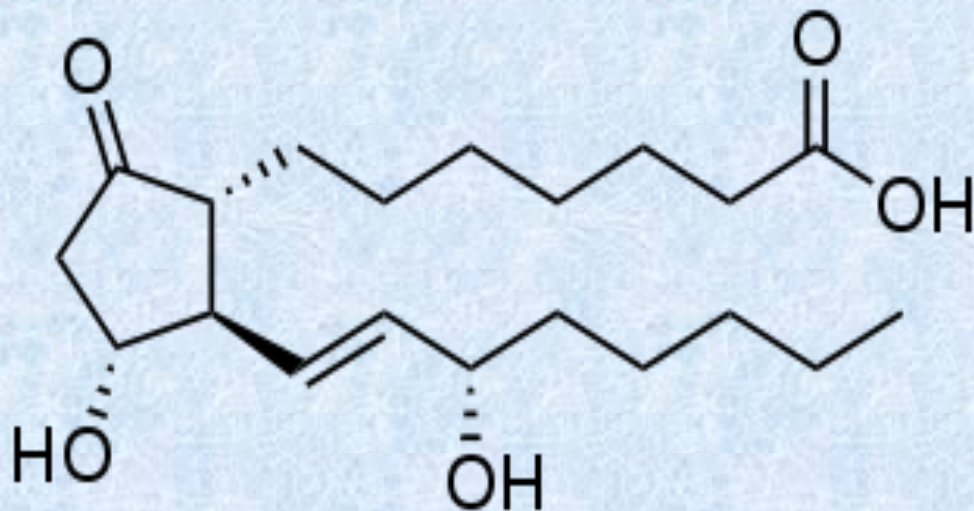


ЛИПОИДЫ (продолжение)

Эйкозаноиды



ЛИПОИДЫ (продолжение)

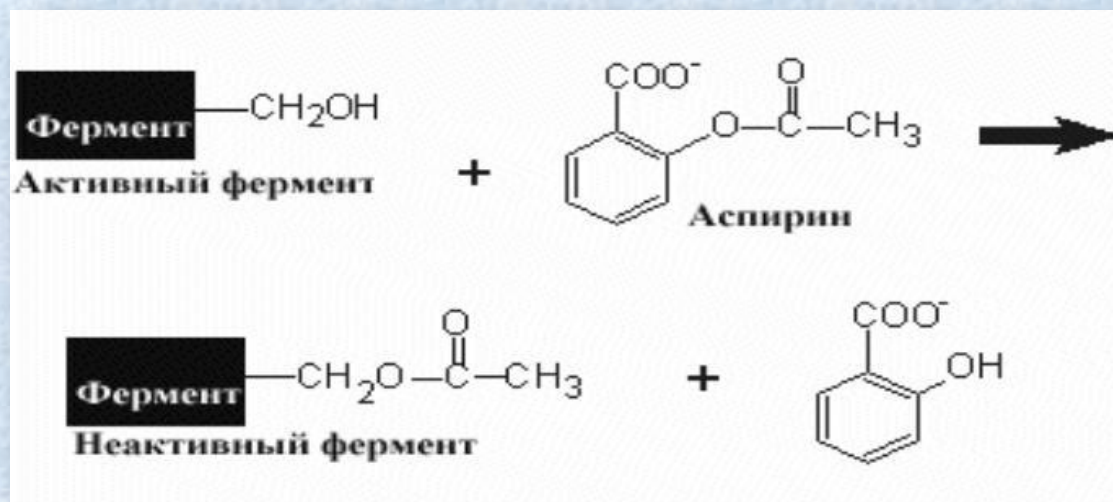


Простагландин P_{gE}₁

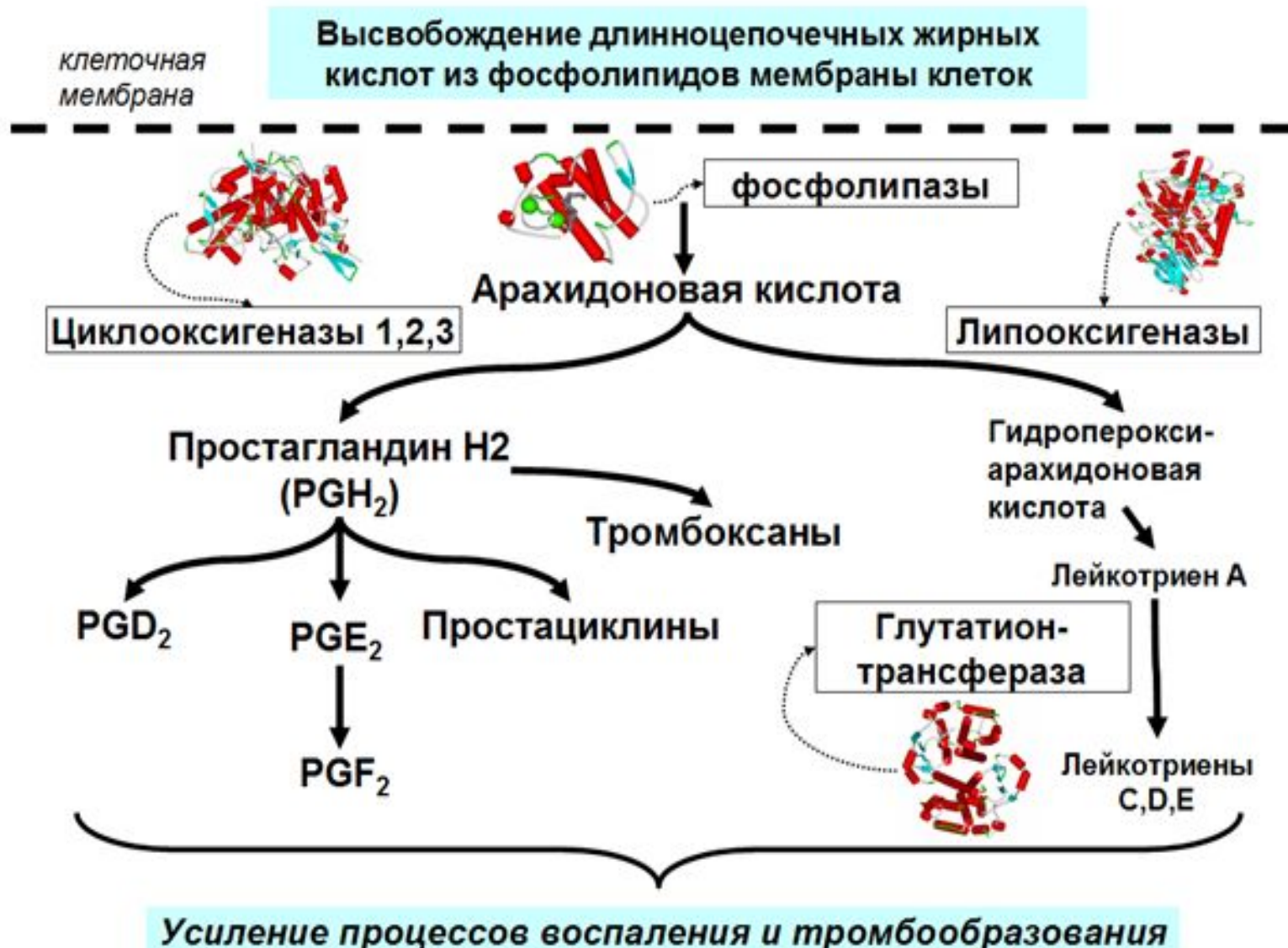
Простагландины находятся практически во всех тканях и органах. Они являются липидными гормонами местного действия, которые воздействуют на тромбоциты, эндотелий, тучные клетки и другие клетки и органы, привлекая клетки иммунной системы, провоцируя воспалительный процесс и т.д.

ЛИПОИДЫ (продолжение)

Простагландины не являются медиаторами боли. Однако они повышают чувствительность рецепторов (сенсibiliзируют их) к медиаторам боли, которыми являются гистамин и брадикинин. Нестероидные противовоспалительные средства, блокируя фермент циклооксигеназу (ЦОГ) — снижают выработку простагландинов, препятствуя развитию воспалительного процесса, либо понижению болевых ощущений.



ЛИПОИДЫ (продолжение)



ЖИРОРАСТВОРИМЫЕ ВИТАМИНЫ

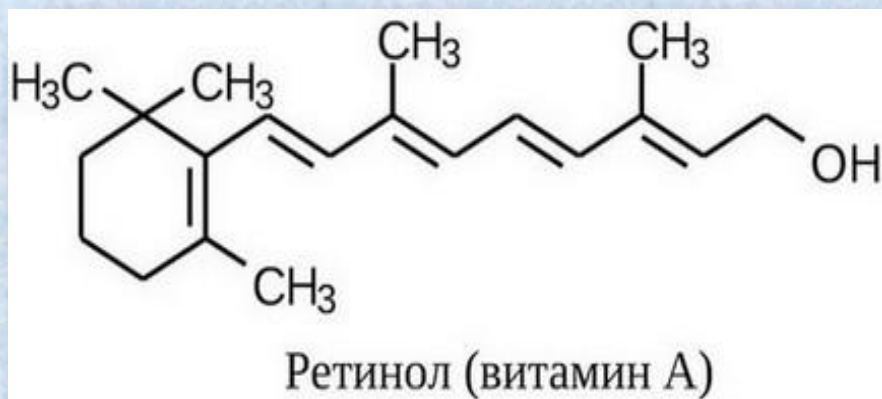
Сюда относят витамины А, D, E, К, ПНЖК

ВИТАМИНЫ

<h3>D Эргокальциферол</h3> <p>лосось, рыбий жир, грибы, молоко</p> <chem>C[C@H](CCCC(C)C)[C@H]1CC[C@@H]2[C@@]1(CC[C@H]3[C@H]2CC=C4[C@@]3(CC[C@@H](C4)O)C)C</chem> <p>Способствует сохранению структуры костей, ускоряет выведение тяжелых металлов, уничтожает туберкулезную палочку, нормализует свертывание крови.</p>	<h3>E Токоферол</h3> <p>облепиха, брокколи, яйца, черешня, миндаль</p> <chem>C[C@]12CC[C@@H]3[C@]1(CC[C@H]4[C@@H]3CC=CC[C@@]4(C)C)C</chem> <p>Ускоряет заживление ожогов, снижает утомляемость, эффективен при лечении мышечной дистрофии, предотвращает развитие катаракты.</p>
<h3>K Филлохинон</h3> <p>тыква, помидоры, горох, яичный желток, рыбий жир</p> <chem>CCCCC1=CCC(=O)CC[C@@]1(C)C</chem> <p>90-60-90</p> <p>Ускоряет заживление ран, усиливает сокращения мышц, снабжает организм энергией, предотвращает внутренние кровотечения, нужен для кальцификации костей.</p>	<h3>A Ретинол</h3> <p>морковь, сладкий перец, персики, арбузы, яичный желток</p> <chem>CC(C)CCC1=CC=CC=C1C</chem> <p>Способствует росту и укреплению костей, сохранению здоровья кожи, волос, зубов.</p>

ЖИРОРАСТВОРИМЫЕ ВИТАМИНЫ (продолжение)

Витамин А



Ретиналь (альдегид), каротин (провитамин).

Функции:

- Антиоксидантная функция (защита липидов от перекисного окисления)
- Пролиферация, дифференциация и миграция клеток в период эмбриогенеза
- Размножение клеток эпителия, выработка гормона роста
- Светорецепция – входит в состав родопсина – белок, способствующий улавливанию квантов света и формированию импульса.