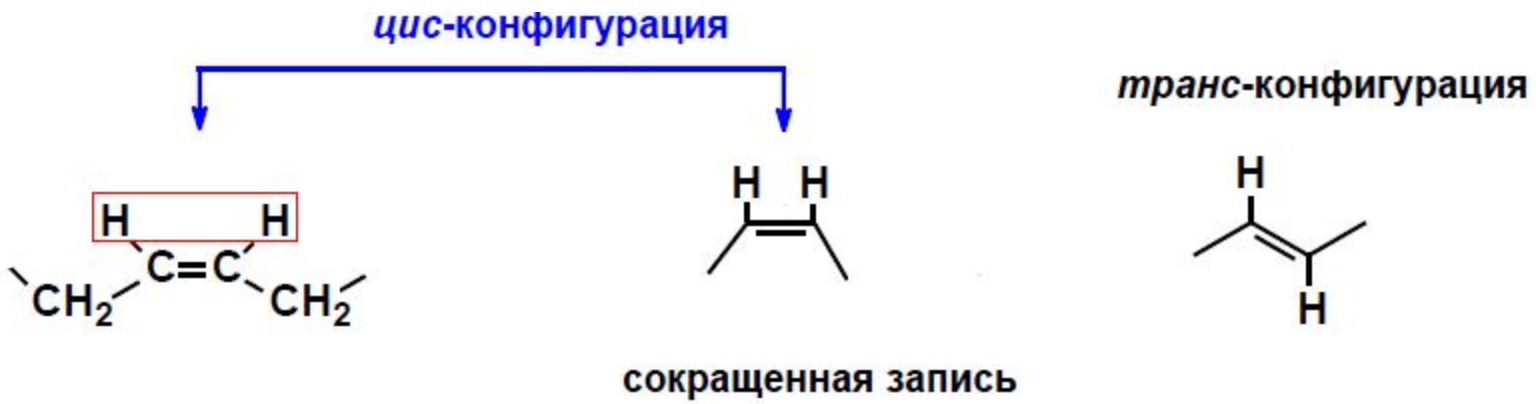
ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ
ЛИПИДЫ

Структурные признаки высших жирных кислот (ВЖК)

- ВЖК - это длинноцепочечные монокарбоновые кислоты, содержащие от 12 до 24 атомов углерода;
- имеют неразветвленную цепь с четным числом атомов углерода;
- ненасыщенные ВЖК имеют цис-конфигурацию двойных связей.



Известно 65 жирных кислот, однако состав большинства природных липидов определяется 12 жирными кислотами.

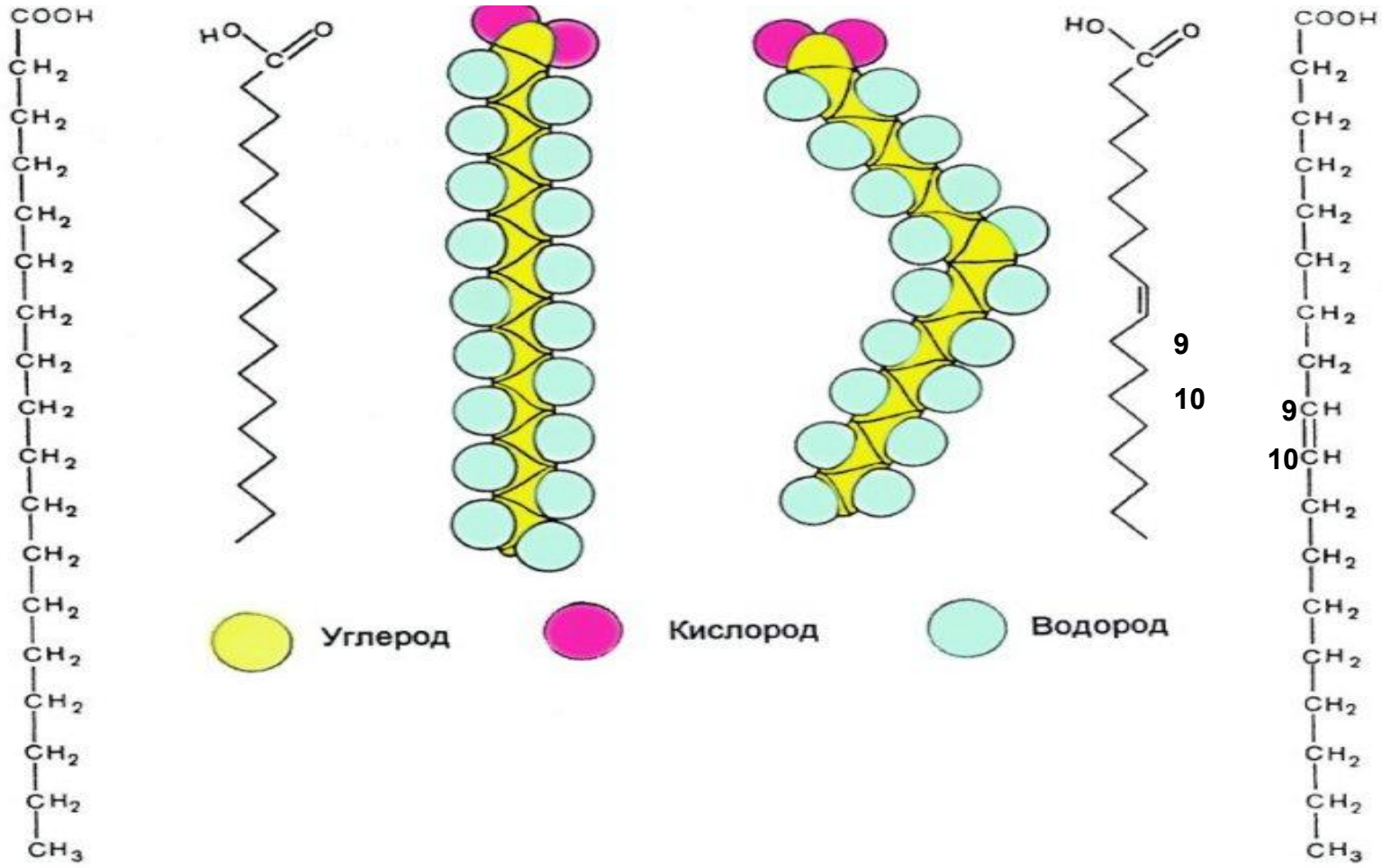
Высшие жирные кислоты в составе природных липидов

	Историческое (травиальное) название кислоты	*Формула кислоты*	*Индекс ЖК*	*Семейство ЖК**	*Положение π-связей Δ***
1	**Пальмитиновая**	$C_{15}H_{31}COOH$	**16:0**	**-**	-
2	**Пальмитоолеиновая**	$C_{15}H_{29}COOH$	**16:1**	**ω9**	**Δ9**
3	**Стеариновая**	$C_{17}H_{35}COOH$	**18:0**	**-**	**-**
4	**Олеиновая**	$C_{17}H_{33}COOH$	**18:1**	**ω9**	**Δ9**
5	**Линолевая**	$C_{17}H_{31}COOH$	**18:2**	**ω6**	**Δ9,12**
6	**Линоленовая**	$C_{17}H_{29}COOH$	**18:3**	**ω3**	**Δ9,12,15**
7	**Арахидоновая**	$C_{19}H_{31}COOH$	**20:4**	**ω6**	**Δ5,8,11,14**
8	**Эйкозапентаеновая**	$C_{19}H_{29}COOH$	**20:5**	**ω3**	**Δ5,8,11,14,17**
9	**Докозагексаеновая**	$C_{21}H_{31}COOH$	**22:6**	**ω3**	**Δ4,7,10,13, 16,19**

ω-число атомов углерода от концевой метильной группы до двойной связи (от дистального конца молекулы)

-номера углеродных атомов (отсчёт от –COOH группы), после которых расположены π - связи

Модель структуры жирных кислот



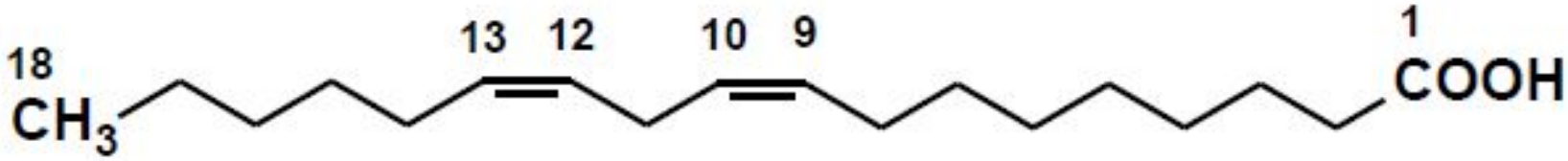
Стеариновая к-та
$C_{17}H_{35}COOH$ (18:0)

Олеиновая к-та
$C_{17}H_{33}COOH$ (18:1) ω9 Δ9

Примеры ВЖК

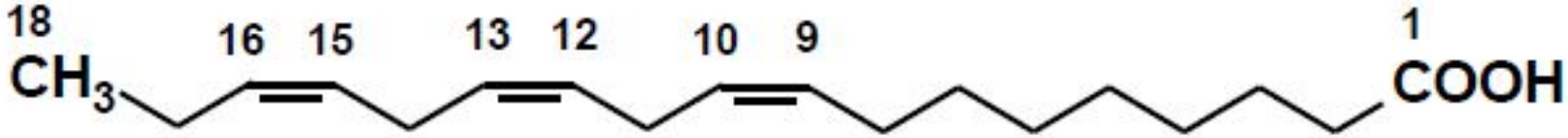
Линолевая кислота

$C_{17}H_{31}COOH$ (18:2) Семейство ω6 Δ9,12



Линоленовая кислота

$C_{17}H_{31}COOH$ (18:3) Семейство ω3 Δ9,12,15



Происхождение ВЖК и их биологическое действие

Растительные масла и липиды наземных животных содержат кислоты:

олеиновую (18:1) ω-9,

линолевую кислоты (18:2) ω-6,

линоленовую (18:3) ω-3 (в незначительном кол-ве)

ненасыщенные пента- (**20:5**) и

гексаеновые жирные кислоты (22:6), относящиеся к ряду **ω-3,** находятся в липидах гидробионтов, в первую очередь в морской рыбе.

Липиды

- (от греч. lípos - жир) – это неоднородная группа химических соединений, обладающих общими свойствами:

1. низкая растворимость в воде и высокая растворимость в неполярных растворителях (эфире, хлороформе, бензоле;

2. большая молекулярная масса.

Биологическая роль липидов

Структурная функция: фосфолипиды являются основными компонентами биологических мембран (85%).

Трансформационная функция: Линоленовая, арахидоновая и эйкозапентаеновая кислоты в организме человека трансформируются в эйкозаноиды (модуляторы функционирования практически всех систем организма).

Транспортная функция: липиды образуют с белками структуры (липопротеины), в форме которых переносится холестерин и фракции омыляемых липидов. С липидами переносятся жирорастворимые витамины.

Энергетическая и резервная функция: являются существенными источниками энергии (калорийность в два раза выше, чем у белков и углеводов), скапливаются в “жировом депо” человека в качестве запасного субстрата для синтеза АТФ.

Классификация липидов

ЛИПИДЫ

омыляемые
подвергаются гидролизу

неомыляемые
не гидролизуются

1. холестерин
2. витамины А, Д, Е,К
3. убихинон Q_{10}

простые
(спирт + ВЖК)

1. воски
2. жиры и масла
3. церамиды

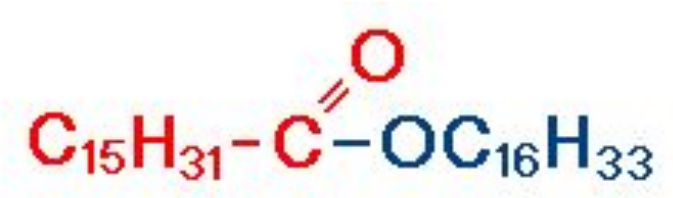
сложные
(спирт + ВЖК + ...)

1. фосфолипиды
2. сфинголипиды
3. гликолипиды

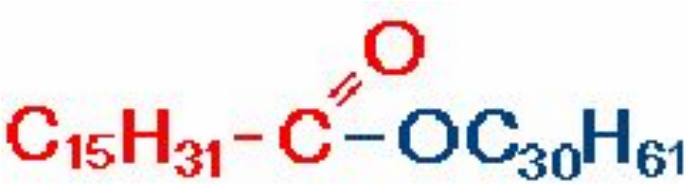
Простые липиды

1. Воски

-это сложные эфиры ВЖК и высших одноатомных спиртов (н-р, цетилового спирта $C_{16}H_{33}OH$; мелиссилового спирта $C_{30}H_{63}OH$



Цетиловый эфир пальмитиновой к-ты

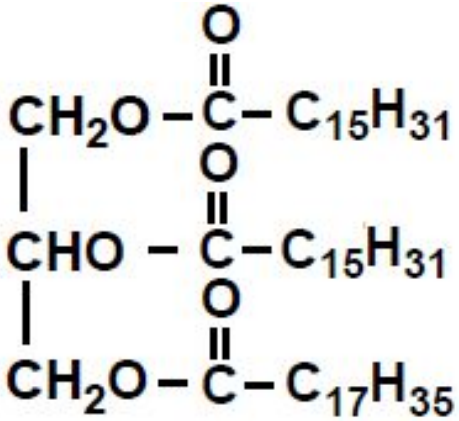


Мелиссиловый эфир пальмитиновой к-ты

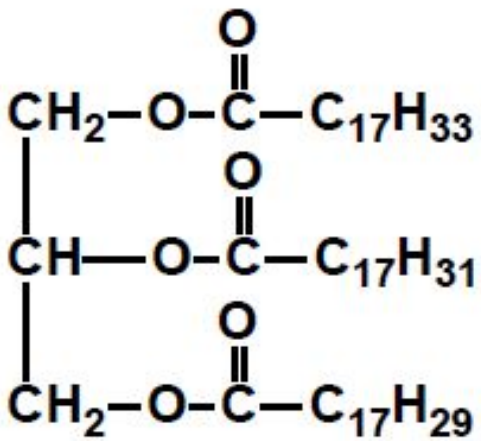
Воски применяются в фармацевтической и парфюмерной промышленности

2. Жиры и масла
(моно-, ди-, триацилглицерины)

- это сложные эфиры спирта глицерина и ВЖК.



1,2-О-дипальмитоил-3-О-стеароилглицерин



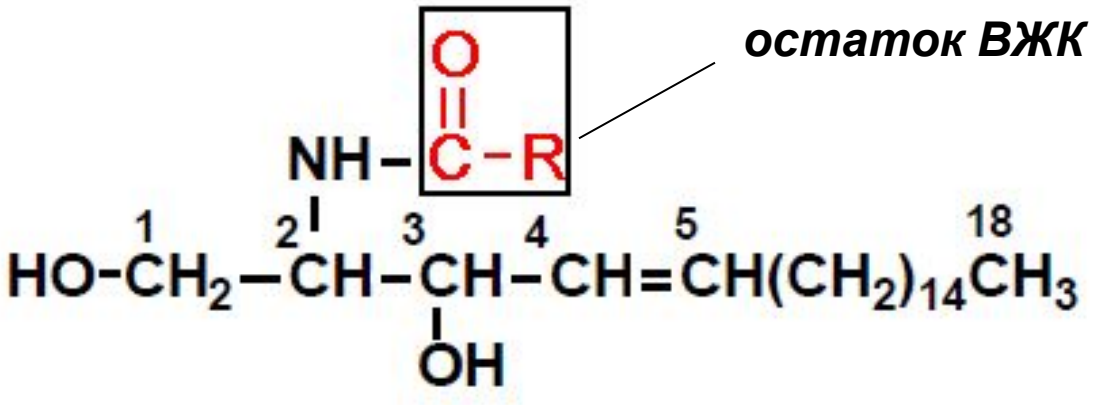
2-О-линолеоил-3-О-линоленоил-1-О-олеоилглицерин

Жиры – это твёрдые триацилглицерины, содержащие остатки насыщенных жирных кислот.

Масла – это жидкие триацилглицерины, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот.

3. Церамиды

- это N-ацилированные производные ненасыщенного длинноцепочечного двухатомного аминоспирта **сфингозина**

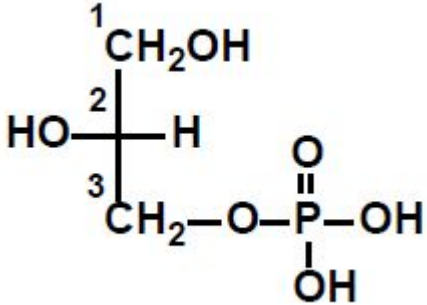


Церамиды входят в состав сложных липидов: сфингомиелинов, цереброзидов, ганглиозидов

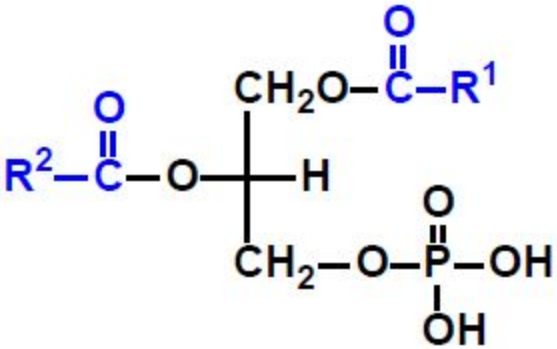
Сложные липиды

1. Фосфолипиды

- это липиды, у которых одним из продуктов щелочного гидролиза является фосфорная кислота . Являются основными компонентами клеточных мембран.



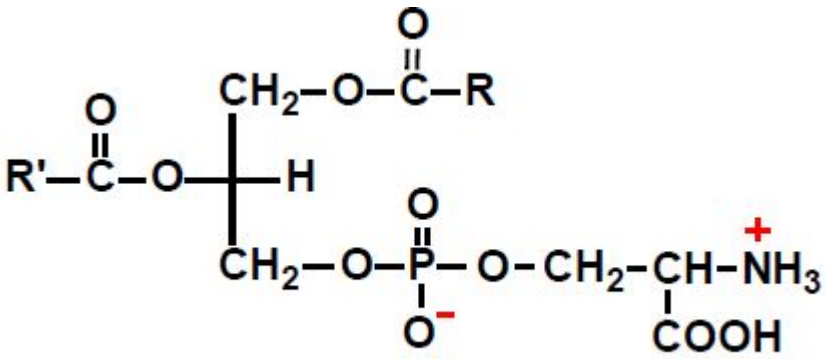
L-глицеро-3-фосфат



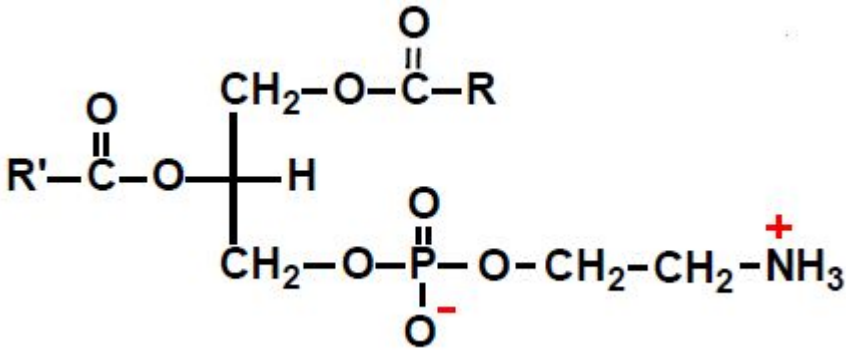
L-фосфатидовые кислоты

Природные фосфатидовые кислоты по первому положению глицериновой цепи этерифицированы насыщенной ВЖК, во втором - ненасыщенной ВЖК, а по остатку фосфорной кислоты образуют сложноэфирную связь со биогенным спиртом (серином, этаноламином, холином, инозитолом).

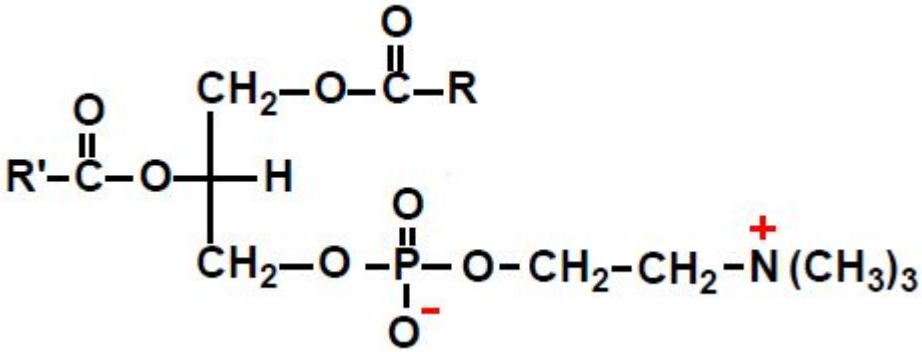
Природные фосфатиды



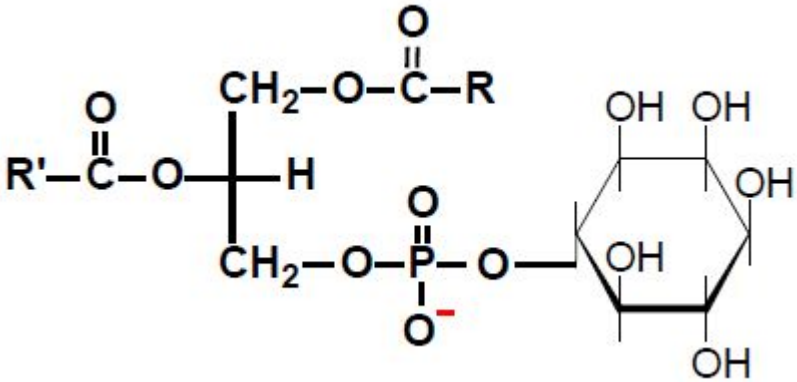
фосфатидилсерин



фосфатидилэтаноламин



фосфатидилхолин

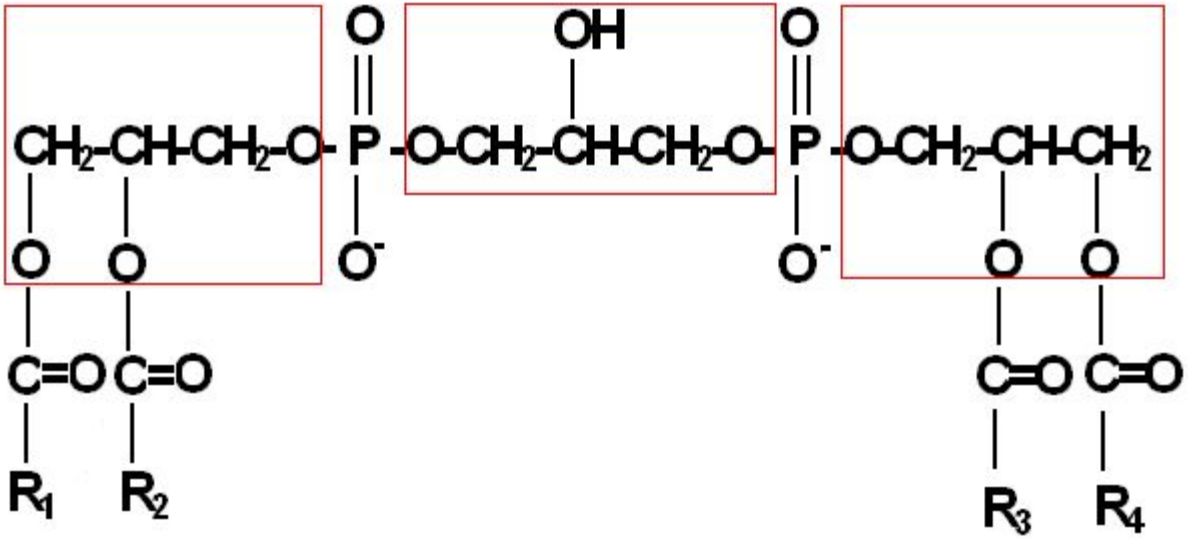


фосфатидилинозитол

Структура кардиолипина

фосфолипида, выделяемого из сердечной мышцы

Общая формула кардиолипина

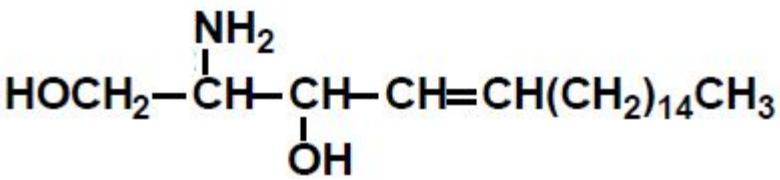


Дифосфатидилглицерол (кардиолипин)

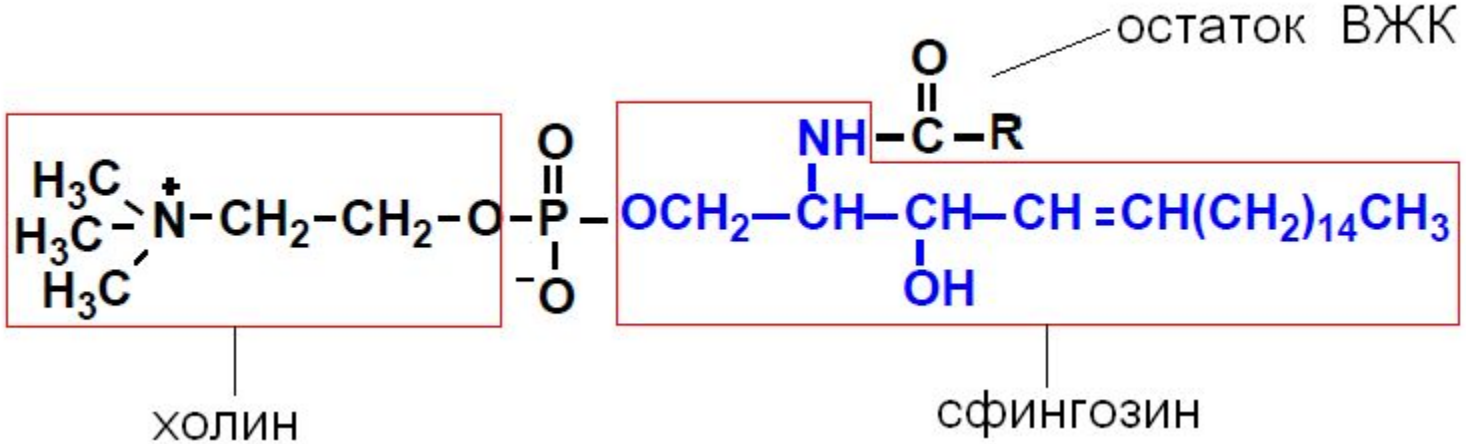
где R_1, R_2, R_3, R_4 -остатки ненасыщенных жирных кислот

2. Сфинголипиды

представляют собой структурные аналоги глицерофосфолипидов, где вместо глицерина используется аминоспирт **сфингозин**



К сфинголипидам относят **сфингомиелины** (впервые обнаружены в нервной ткани)

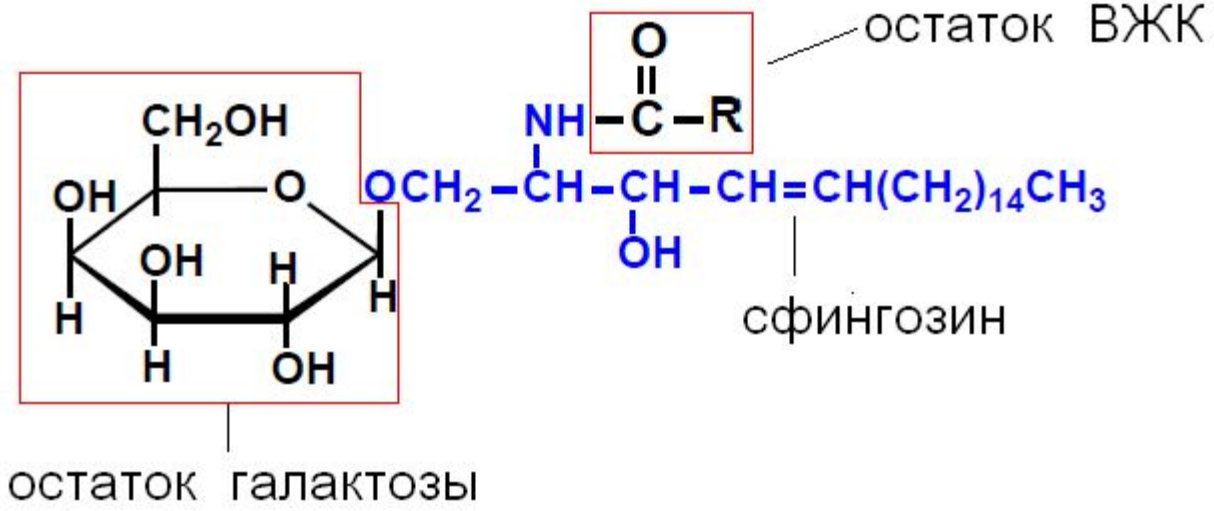


В сфингомиелинах спиртовая группа сфингозина этерифицирована остатками фосфорной кислоты и холина

3. Гликолипиды

включают углеводные остатки, чаще всего D-галактозу. Типичные представители гликолипидов – **цереброзиды и ганглиозиды. Цереброзиды** содержатся в миелиновых оболочках нервных волокон.

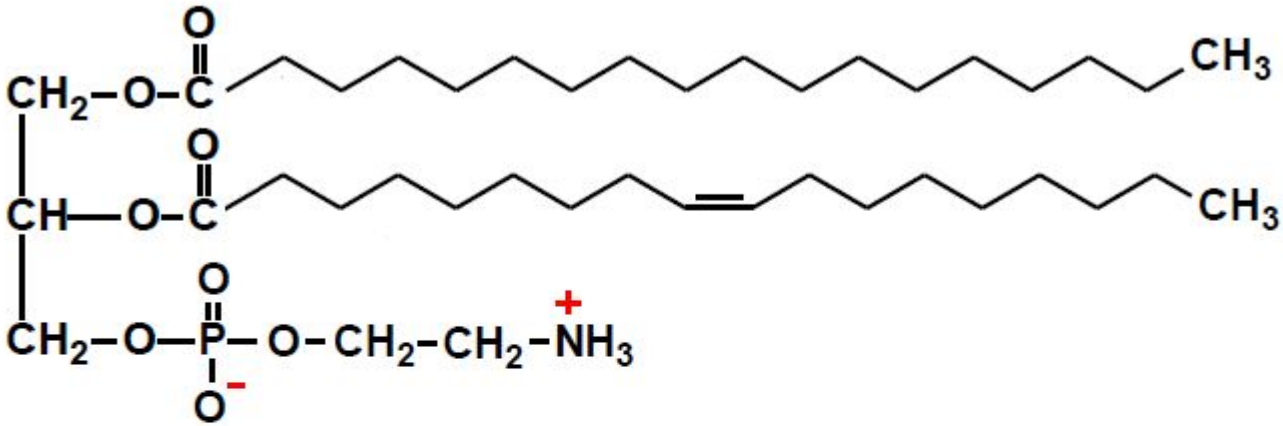
галактоцереброзид

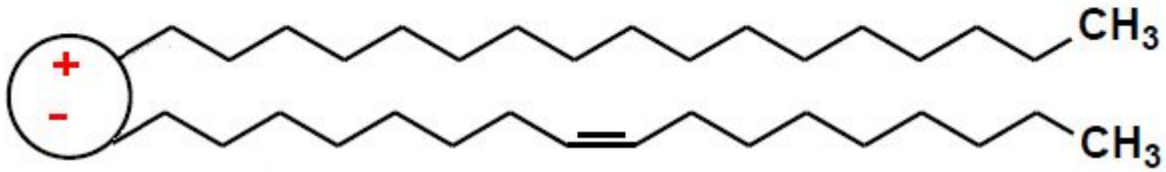


Ганглиозиды содержатся в сером веществе головного мозга. В структурном отношении они сходны с цереброзидами, вместо галактозы они содержат олигосахаридный остаток более сложной структуры.

Дифильность липидов

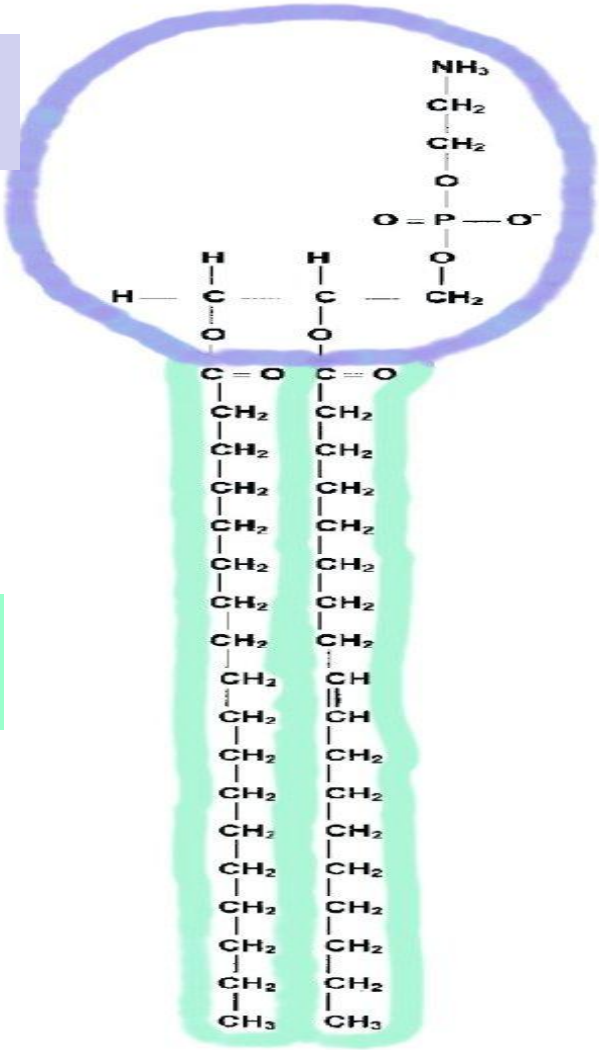
Характерной особенностью сложных липидов является дифильность, обусловленная присутствием в структуре молекул неполярных гидрофобных и высокополярных гидрофильных группировок (катионов и анионов):

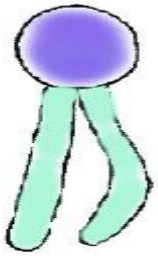




Схематическое обозначение фосфолипидов

Гидрофильная часть
(полярная головка)

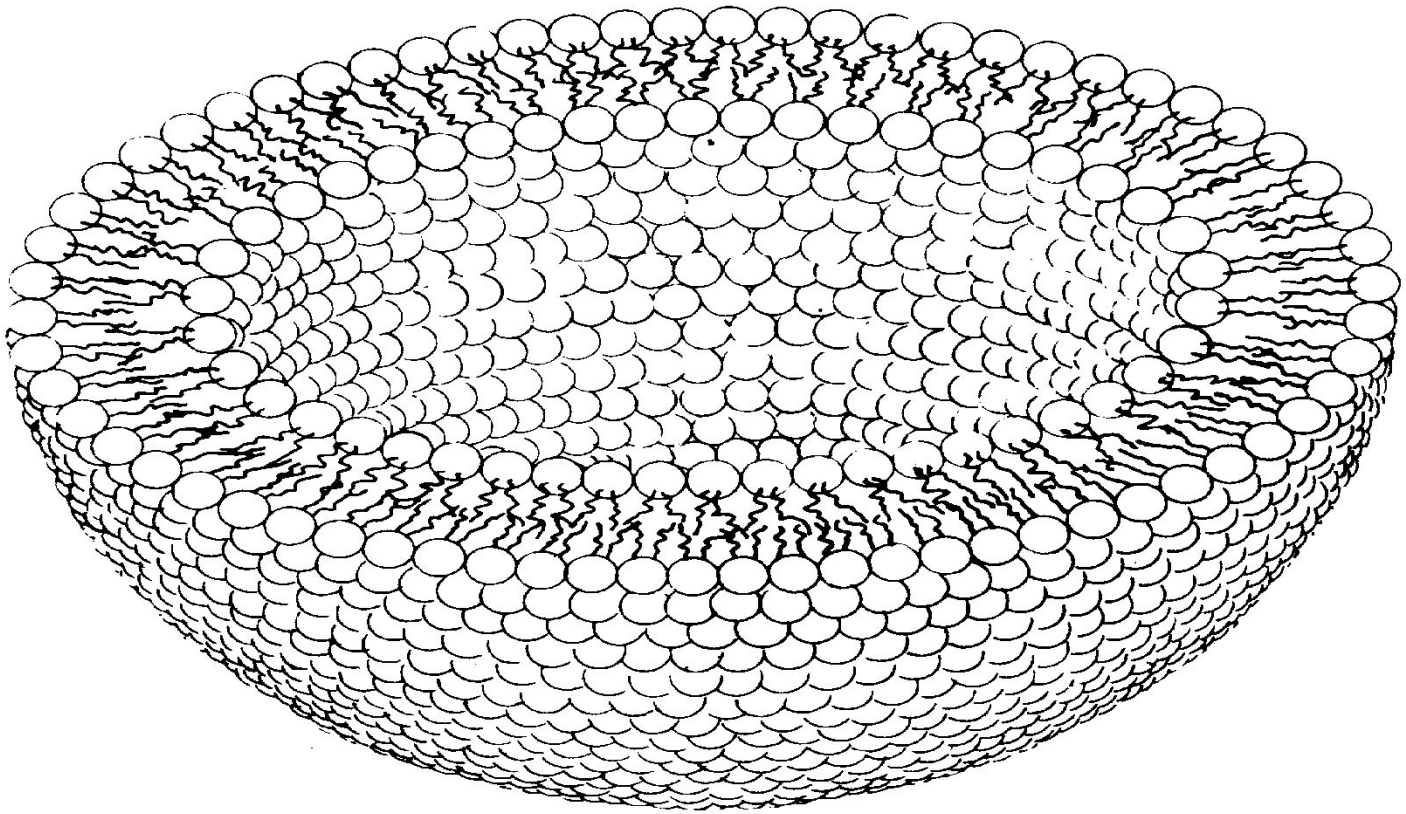




Гидрофобная часть
(неполярный хвост)

На поверхности раздела двух водных фаз полярные фосфолипиды самопроизвольно формируют бислои. В таких структурах углеводородные “хвосты” липидных молекул направлены внутрь от обращенных к каждой из фаз поверхностей и образуют внутренний непрерывный углеводородный слой, а располагающиеся снаружи

гидрофильные “головки” оказываются погруженными в водный слой



Химические свойства омыляемых липидов

1. ГИДРОЛИЗ

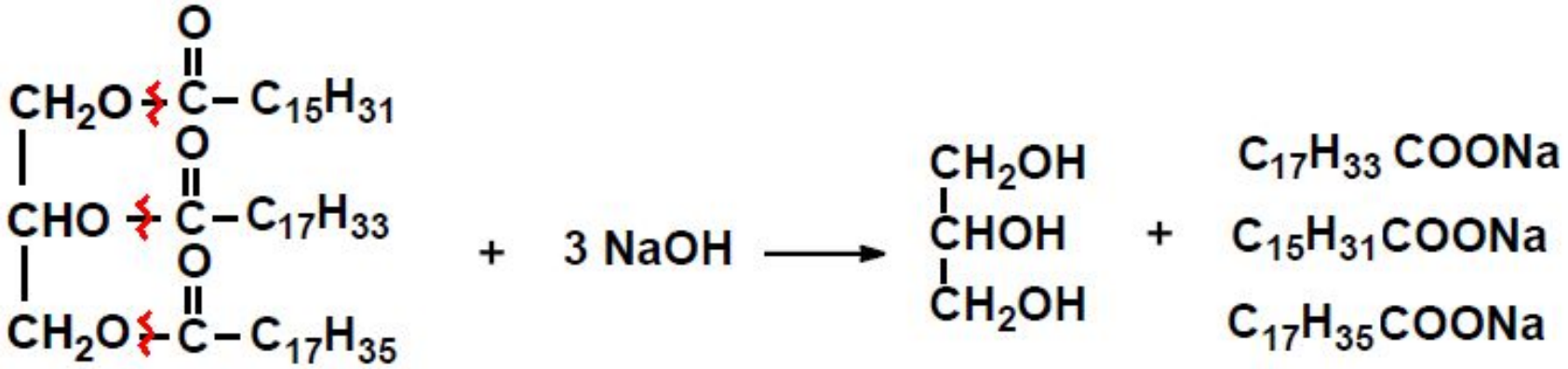
in vivo

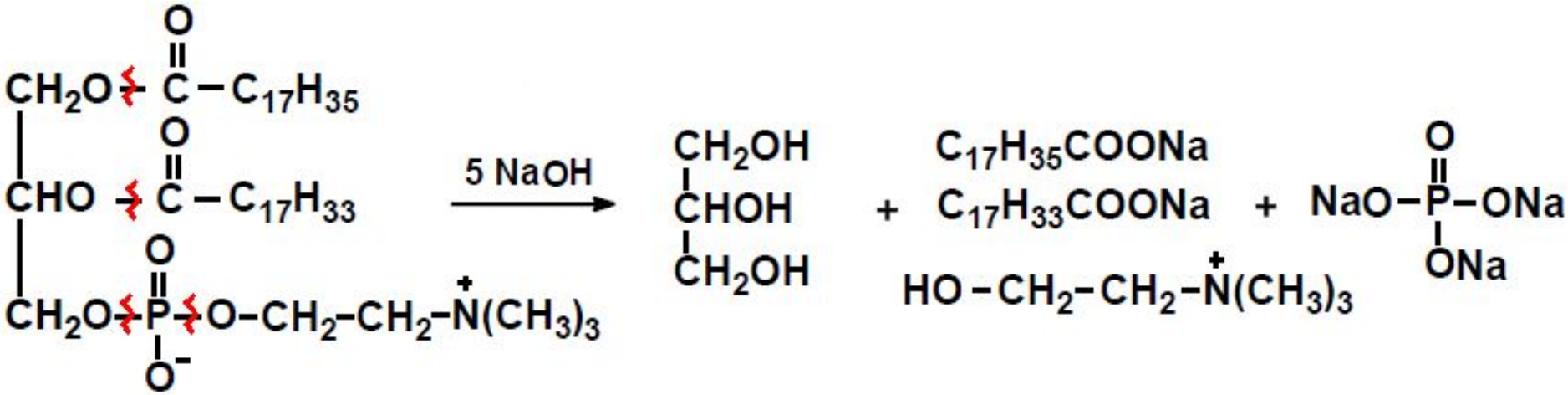
первая стадия процесса утилизации жиров в организме, осуществляется под действием ферментов – липаз

in vitro

происходит при нагревании липидов в присутствии водных растворов кислот и щелочей **(реакция омыления)**

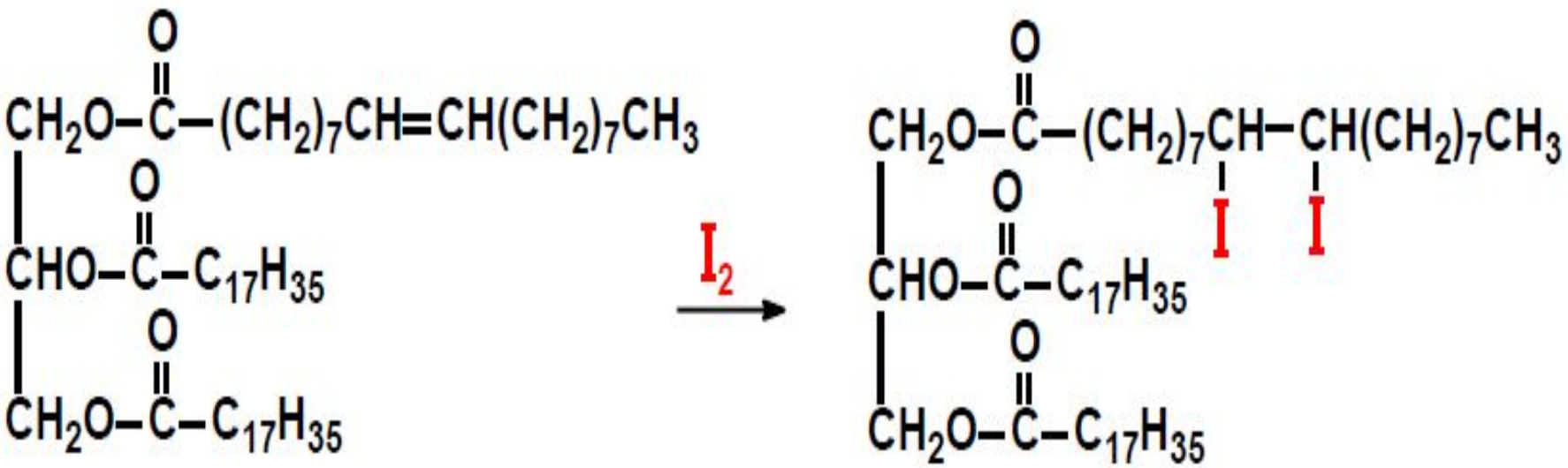
Реакции гидролиза (омыления)





2. Реакция присоединения

Липиды содержащие остатки непредельных ЖК присоединяют по двойным связям водород, галогены, галогеноводороды и в кислой среде воду.



Значения йодного числа для ряда природных масел, жиров, индивидуальных жирных кислот

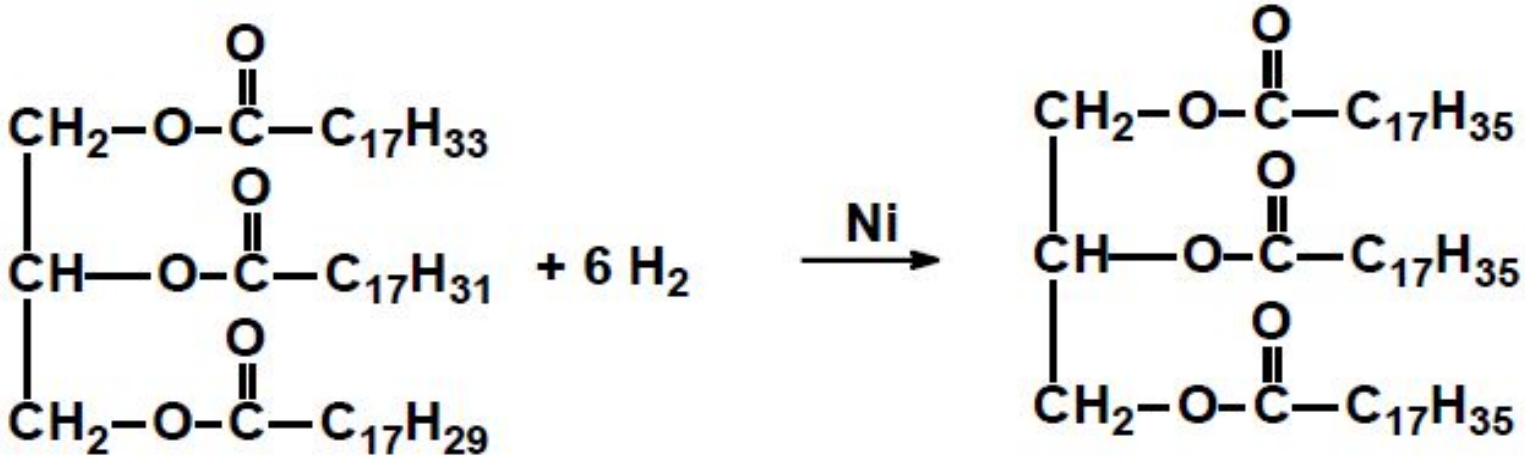
№ п/п	Наименование масла	Йодное число, % J_2	№ п/п	Наименование масла	Йодное число, % J_2
1	Подсолнечное	189,3 - 190,6	11	Жир печени налима	111,0
2	Хлопковое	195,2	12	Жир печени трески	171,0
3	Льняное	189,6	13	Липиды пеляди	191,0
4	Рапсовое	179,0	14	Липиды нельмы	159,0
5	Оливковое	192,0	15	Липиды муксуна	123,0
6	Соевое	190,7	16	Свиной жир (лярд)	42,0
7	Пальмоядровое	200,0	17	Молочный жир	39,0
8	Кукурузное	195,9	18	Олеиновая кислота	89,9
9	Рисовое	180,0	19	Линолевая кислота	181,1
10	Масло зародышей пшеницы	184,7	20	Линоленовая кислота	273,7

3. Реакции восстановления (гидрирования)

В промышленности широко применяется каталитическое гидрирование ненасыщенных растительных масел, в результате чего последние превращаются в твердые жиры. Процесс протекает при 160-200°С и давлении 2-15 атм.

Маргарин - эмульсия гидрогенизованного растительного масла в молоке.

При гидрогенизации часть жирных кислот изомеризуется: из цис-формы переходит в транс-форму, не имеющей биологической значимости.



4. Реакции окисления

- Окисление кислородом воздуха ненасыщенных жирных кислот при хранении приводит к прогорканию и порче липидсодержащих продуктов, лекарств, косметических препаратов.

- Результатом свободнорадикального окисления липидов биологических мембран может быть появление пор, разрушение мембраны и гибель клетки, что может быть причиной различных патологий.

Пероксидное окисление липидов (ПОЛ)

Зарождение активных форм кислорода

$Fe^{+2} - e \rightarrow Fe^{+3}$ (окисление гемоглобина)

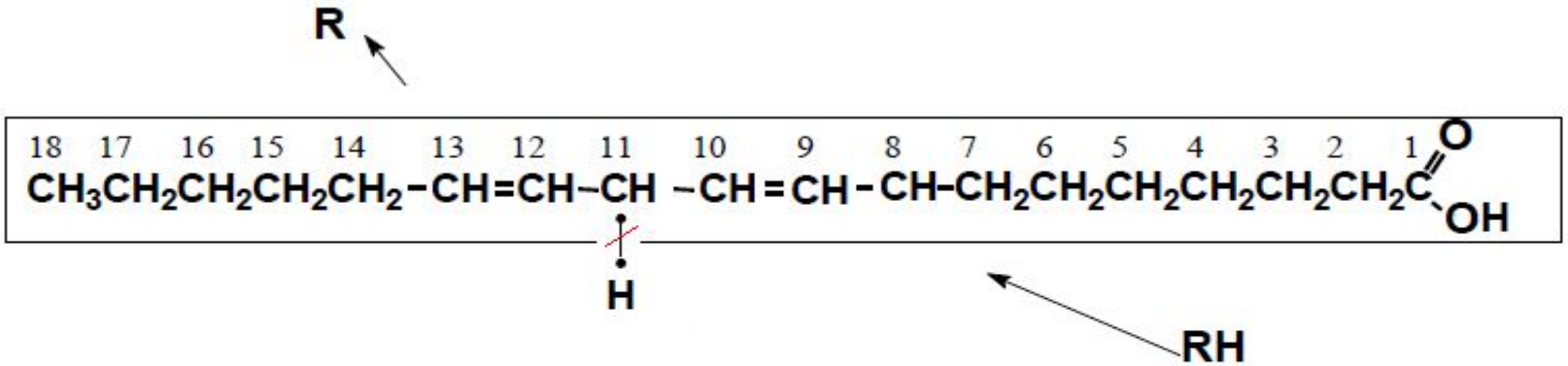
$O_2 + e \rightarrow O_2^{\bullet}$ (супероксидный анион-радикал, в митохондриях образуется $3x10^7$ радикалов $O_2^{\bullet}$)

$O_2^{\bullet} + O_2^{\bullet} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$

$H_2O_2 + O_2^{\bullet} \rightarrow 2OH^{\bullet} + O_2$ (гидроксильный радикал)

$OH^{\bullet} + O_2^{\bullet} \rightarrow O_2^{*} + OH^-$ (синглентный кислород)

$H_2O_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH^{\bullet}$



RH

остаток линоленовой кислоты

фрагмент липида клеточной мембраны

Гидроксильный радикал атакует молекулу фосфолипида (RH)

$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$ (реакция инициирования) алкильный радикал
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}$ (рост цепи) пероксильный радикал
$RH + RO_2^{\bullet} \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$ (продолжение цепи) гидроперекись
$RO\text{-}OH \rightarrow RO^{\bullet} + OH^{\bullet}$ (вырожденное разветвление цепи)

$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow$ молекулярные продукты (обрыв цепи)
$RO^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow$ молекулярные продукты
$RO_2^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow$ молекулярные продукты

системы защиты пероксидного окисления

1) **ферментативная**

$$O_2^{\bullet} + O_2^{\bullet} + 2H^+ \xrightarrow{\text{супероксиддисмутаза}} H_2O_2 + O_2$$

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} H_2O + O_2$$

Глутатионпероксидаза вместе с глутатионом разрушают пероксид водорода и гидроперекиси, защищая клетки от повреждающего действия радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связей RO-OH.

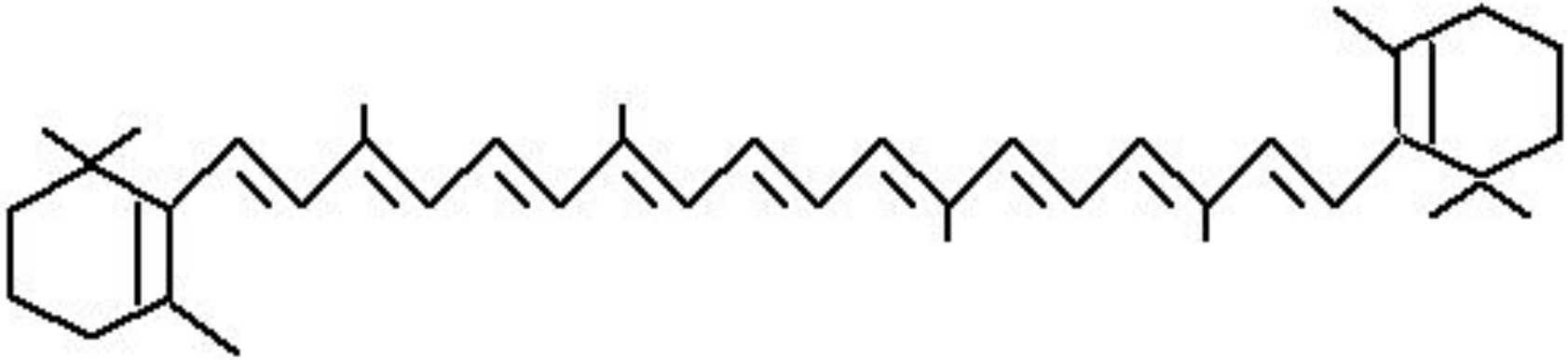
2) **неферментативная**

Эффективными средствами защиты ПОЛ являются антиоксиданты (α-токоферол, убихинон, флавоноиды и т.д.), способные обезвреживать свободные радикалы ($RO_2^{\bullet}$, $R^{\bullet}$).

Неомыляемые (сопутствующие) вещества

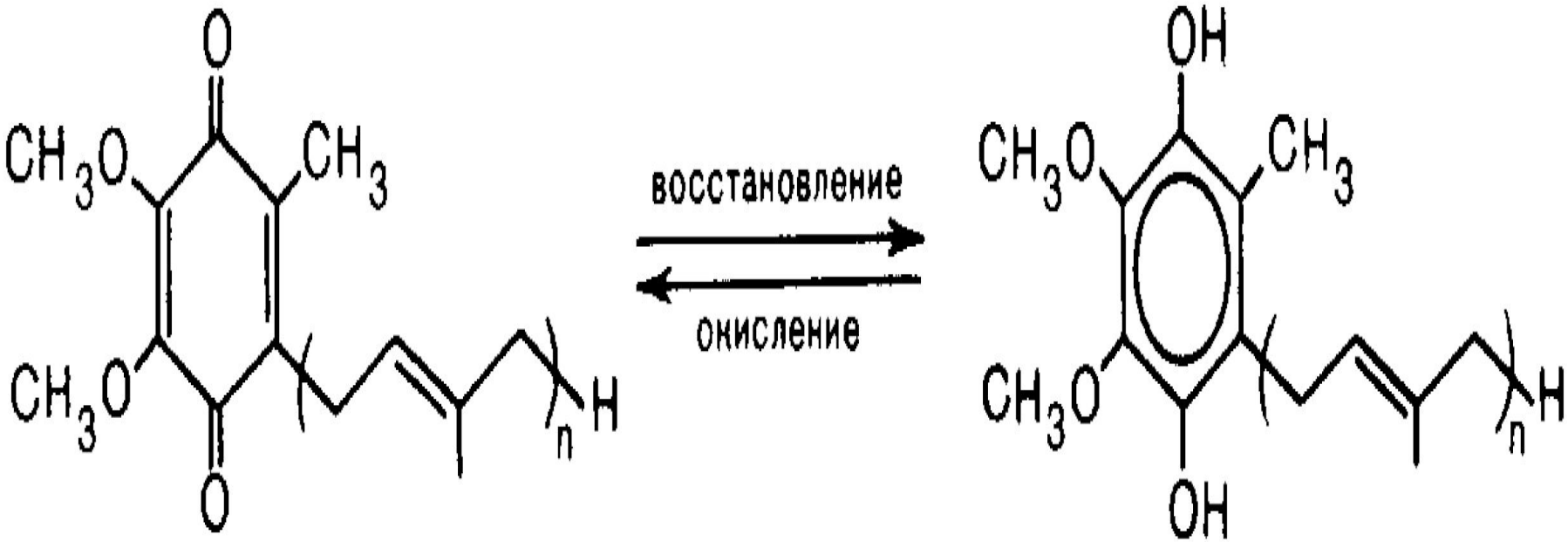
- 1. Стероиды (холестерин)
- 2. Жирорастворимые витамины: A, E, D, K, убихинон Q_{10} локализованы в биологической мембране совместно с фосфолипидами (многие из этих витаминов выполняют коферментную и антиоксидантную функцию).

Особую группу терпенов составляют каротиноиды – растительные пигменты. Известно более 800 каротиноидов. α-, β- и γ-каротины являются предшественниками витаминов группы А.



β--каротин

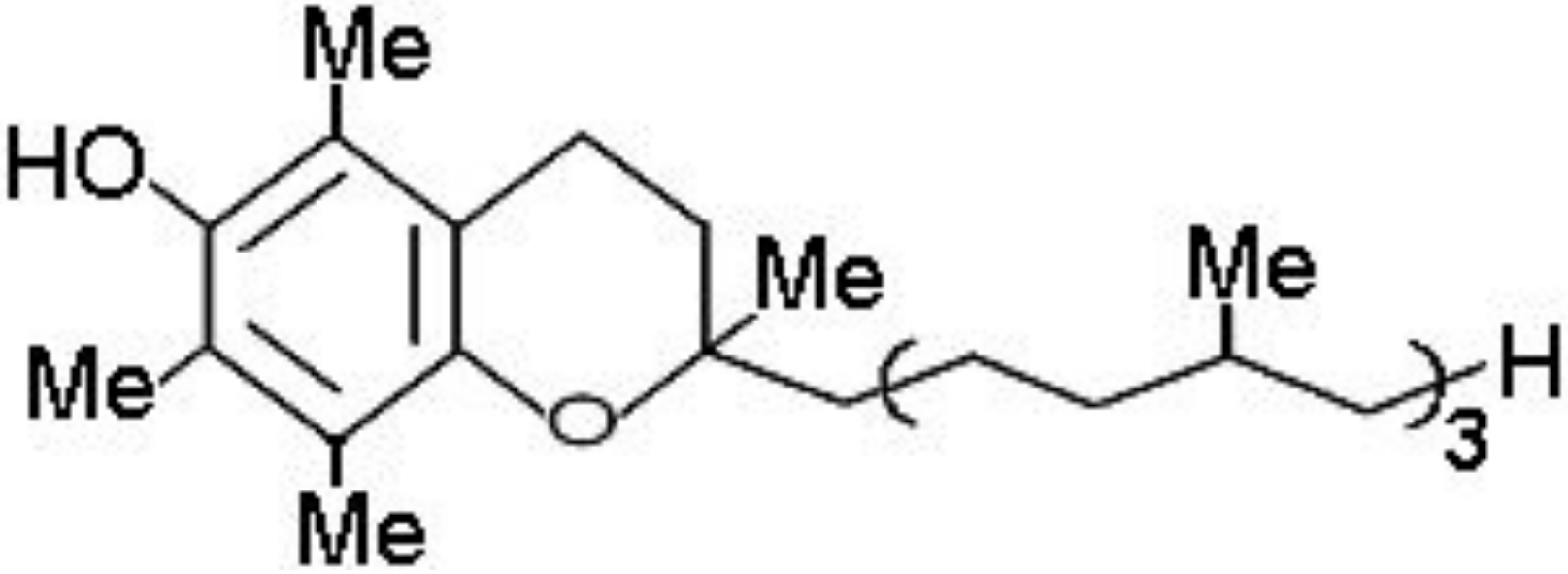
Убихинон, способен к последовательному окислению (восстановлению) и выполняет роль челночного переносчика восстановительных эквивалентов в элетронтранспортной цепи митохондрий:



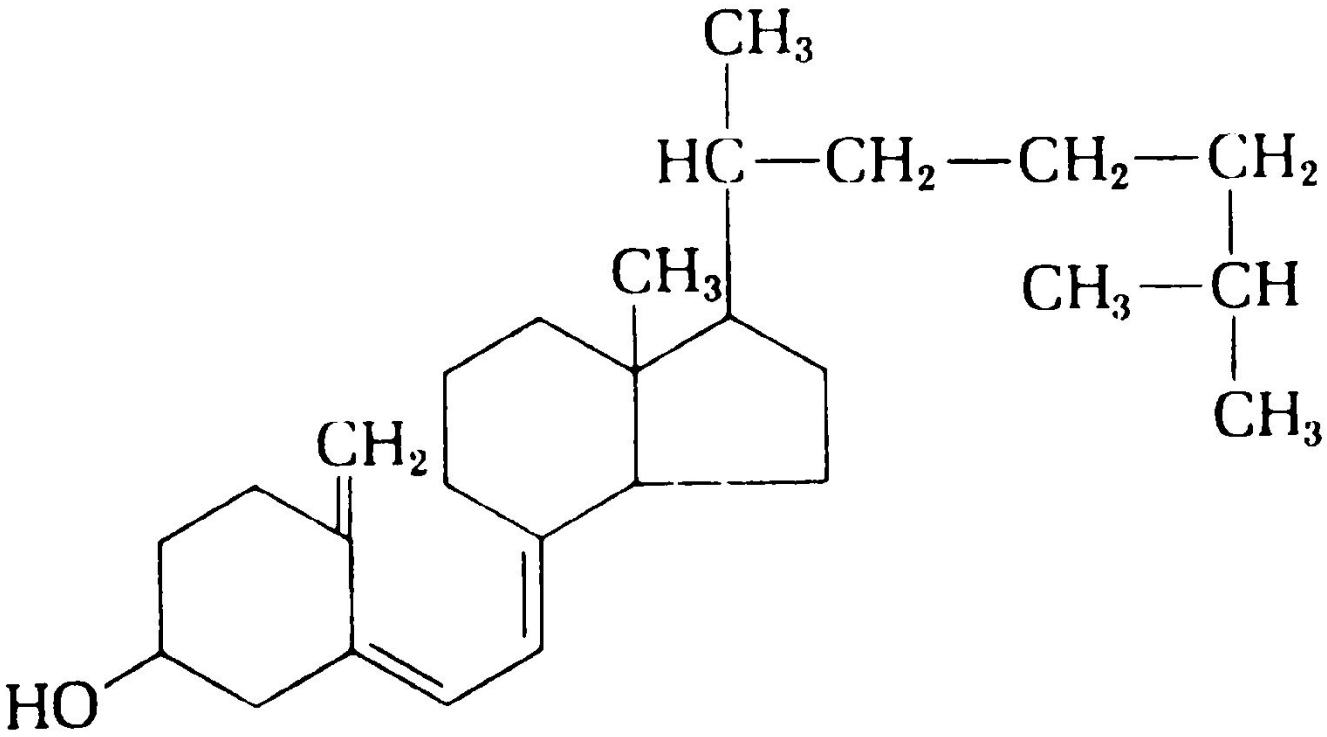
Убихиноны (кофермент Q, n=6–10)

Восстановленные убихиноны

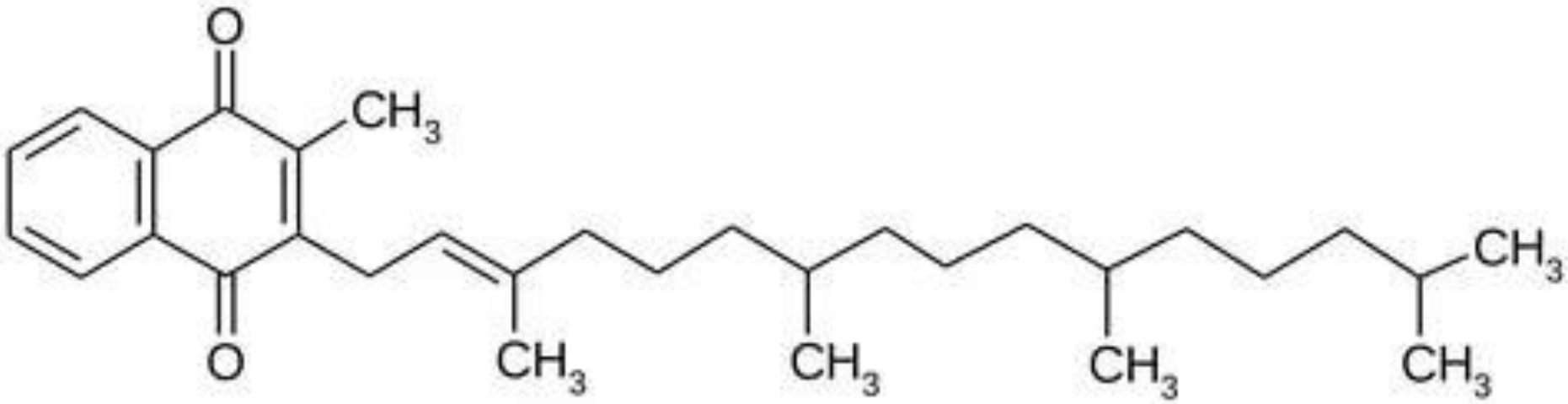
Токоферол (витамин Е) –антистерильный фактор и основной природный антиоксидант



Витамин D_2 (холекальциферол). Активный компонент гормона, регулирующего обмен кальция и фосфора



Витамин К - кофермент, участвует в реакции карбоксилирования, является одним из факторов свертывания крови.



витамин K_1 (филлохинон)