

ЛИПИДИ

АДАПТИРАНО СПОРЕД

ЛЕНИНЦЕР ПРИНЦИПИ НА БИОХЕМИЈАТА , ДЕЈВИД НЕЛСОН, МАЈЛК КОКС И
ОРГАНСКА ХЕМИЈА, ЏОН МЕКМУРИ

доц. д-р Наташа Ристовска, Институт за хемија, ПМФ-Скопје

ОСНОВНИ ПОИМИ ЗА ЛИПИДИ

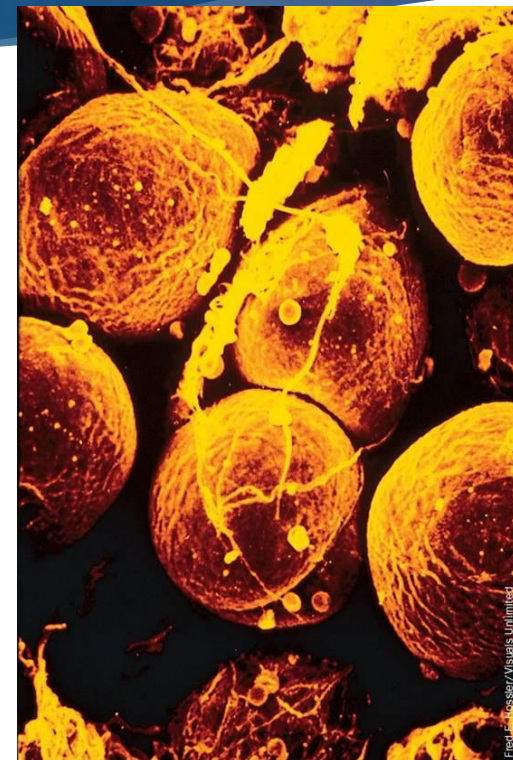
НАОЃАЊЕ
КЛАСИФИКАЦИЈА

Дефинирање на липиди

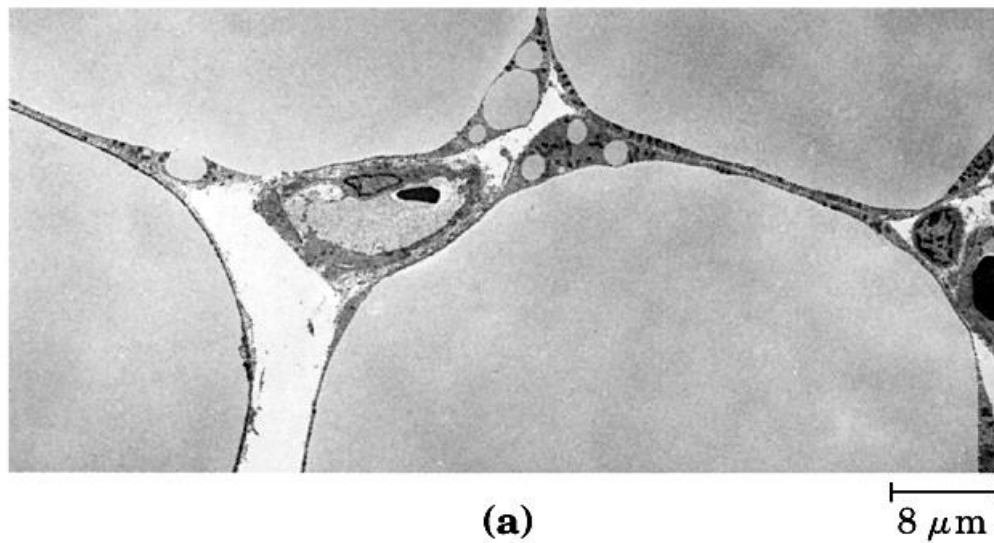
- ▶ Повеќе класи на биомолекули со сличност во поглед на растворливоста.
- ▶ Природни продукти кои не се раствораат (или делумно се раствораат) во вода.
- ▶ Добро се раствораат во органски растворувачи: етер, ацетон, хлороформ, бензен, етанол...
- ▶ Екстракцијата е поуспешна од неполарни органски растворувачи.
- ▶ Името доаѓа од грчкиот збор **липос = маст**.

Наоѓање на липидите

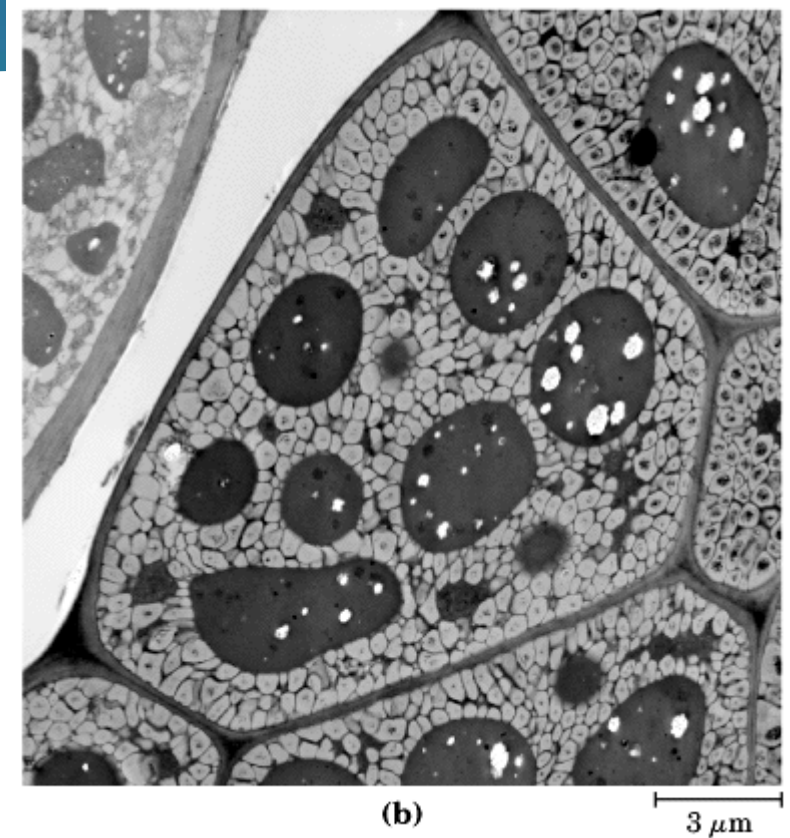
- ▶ Застапени се **во сите живи организми** (човек, животни, растенија).
- ▶ **Специјализираните масни клетки** во кои се складираат триацилглицеролите.
- ▶ Кај животните - адипоцити.
- ▶ Липидите се наоѓаат диспергирани во цитоплазмата во форма на микро капки, и учествуваат во градбата на клеточните мембрани.



- Распределбата на липидите во клетка е добиена со електронска микроскопија.



**a) Распределба на липидите
во животинска клетка**

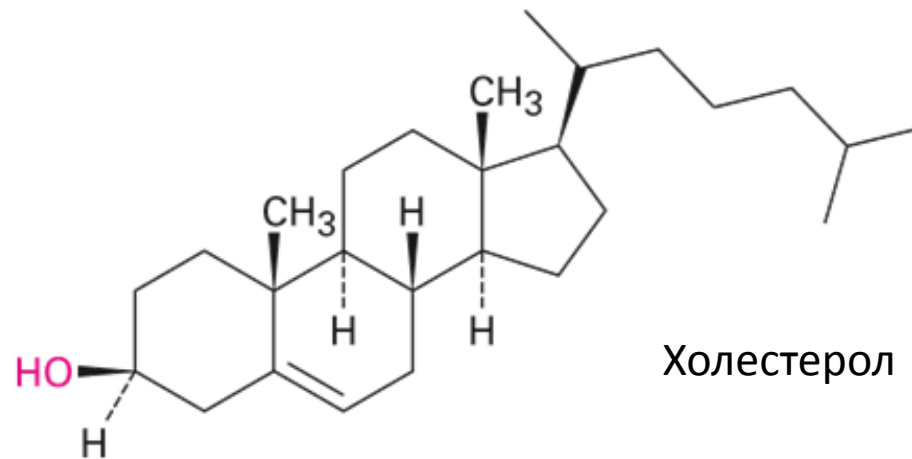
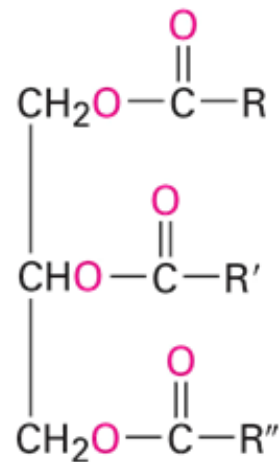


**b) Распределба на липидите
во растителна клетка**

Поделба на липидите

- ▶ Основна поделба на две групи:
 - ▶ група **липиди со естерски врски** (може да хидролизираат: масти, масла и восоци) и
 - ▶ група **липиди без естерски врски** (не хидролизираат, изопреноиди)

Животинска маст – триестер
 $R, R', R'' = C_{11}-C_{19}$ низи



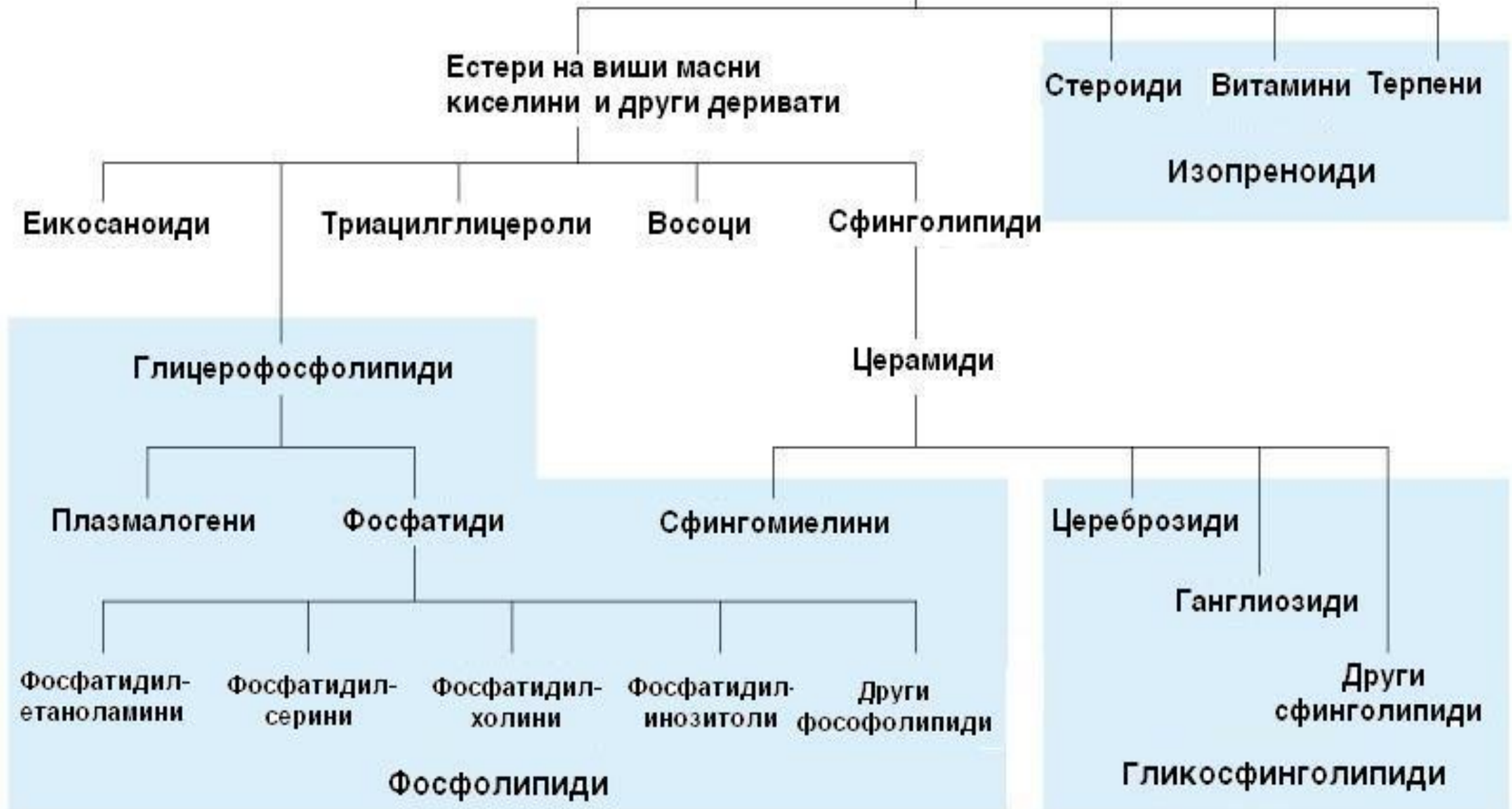
Класификација на липидите

- ▶ Липидите се разликуваат според нивните хемиски и физички својства, структурата и биолошката функција:
 - ▶ Масти и масла,
 - ▶ Восоци,
 - ▶ Витамини растворливи во масла
 - ▶ Хормони (стероидна структура),
 - ▶ Терпеноиди (изопреноиди) – растителни пигменти
 - ▶ и компоненти на клеточни мембрани.
- ▶ Ваквата класификација е според разликите во градбата (структурни компоненти: полиатомски групи, радикали и остатоци од алкохоли, фосфорна киселина, јаглехидрати, органски бази ...)

Биолошка функција на липидите

- ▶ Липидите имаат **главна улога**:
 - ▶ Како резервни супстанции и **извор на енергија** (хемиска во форма на АТР или топлинска) (триацилглицероли)
 - ▶ Во **градбата на клеточните мембрани** (фосфолипиди).
- ▶ Други поважни функции на липидите се:
 - ▶ Заштита од надворешни влијанија (восоци)
 - ▶ Кофактори на ензими
 - ▶ Пигменти кои апсорбираат светлина (терпеноиди)
 - ▶ Хормони (стероиди)
 - ▶ Молекули кои пренесуваат хемиски сигнали (еикосаноиди)

ЛИПИДИ



Структурни елементи на естерските ЛИПИДИ

АЛКОХОЛИ

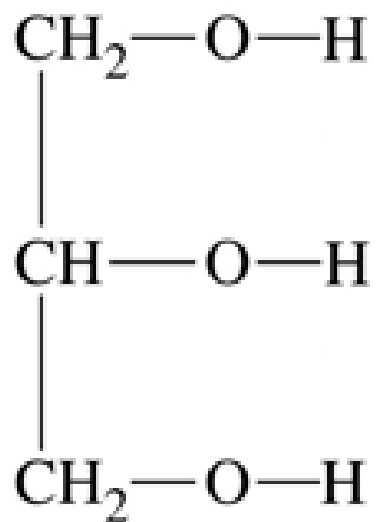
ВИШИ МАСНИ КИСЕЛИНИ

ФОСФОРНА КИСЕЛИНА

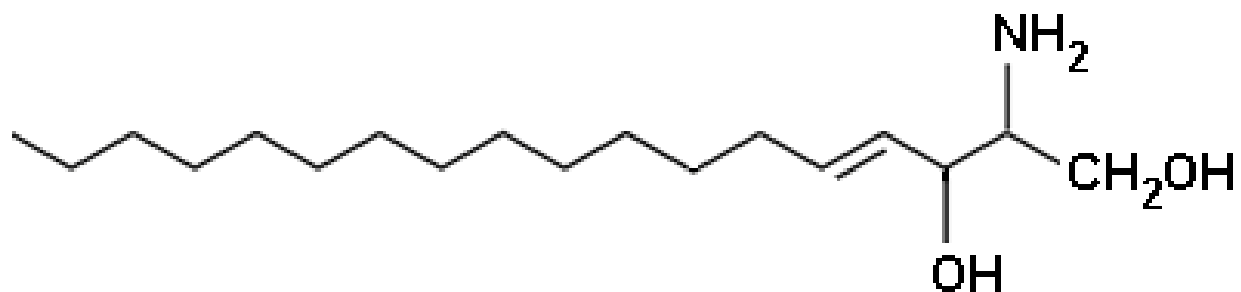
ОРГАНСКИ БАЗИ

ЈАГЛЕХИДРАТИ

Алкохолни компоненти на липидите



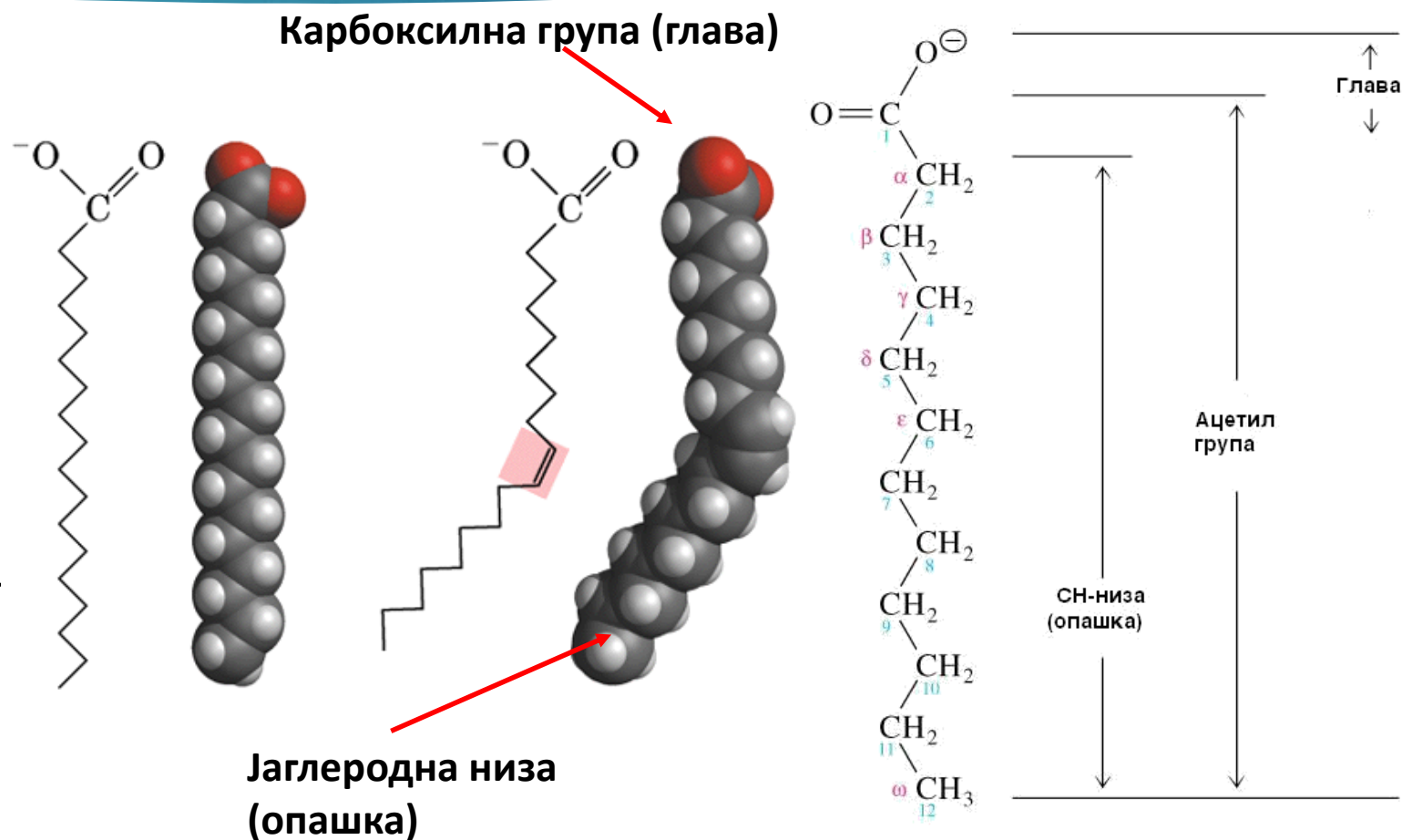
Глицерол



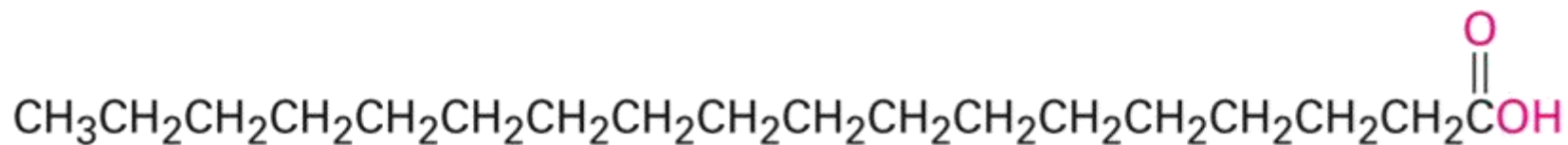
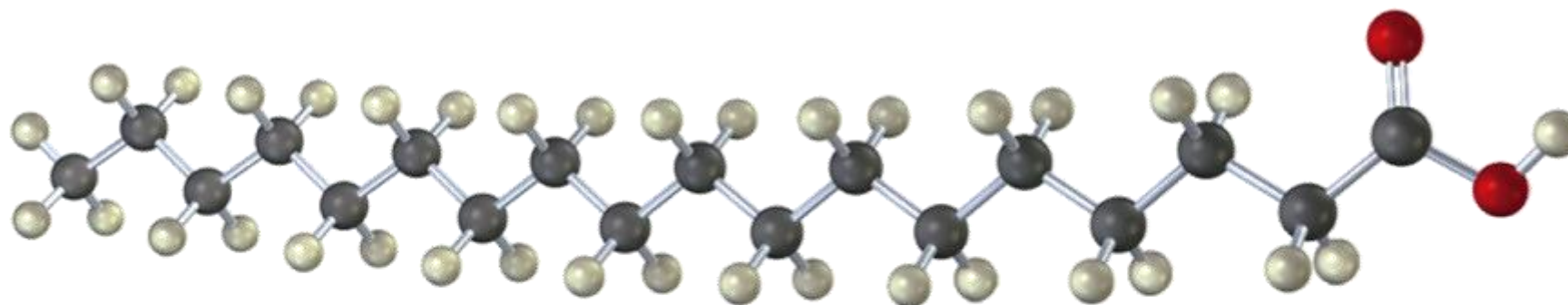
Свингозин

Масни киселини

- Поларна карбоксилна група (глава)
- Неполарна јаглеводородна низа (опашка)
- Заклучок: **амфипатична молекула** – молекула со различни својства
- Различна должина на низата
- Различен број на двојни врски
- Различна положба на незаситените врски



Заситени масни киселини

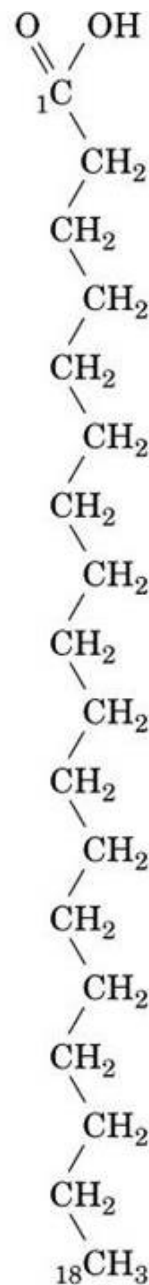


Стеаринска киселина

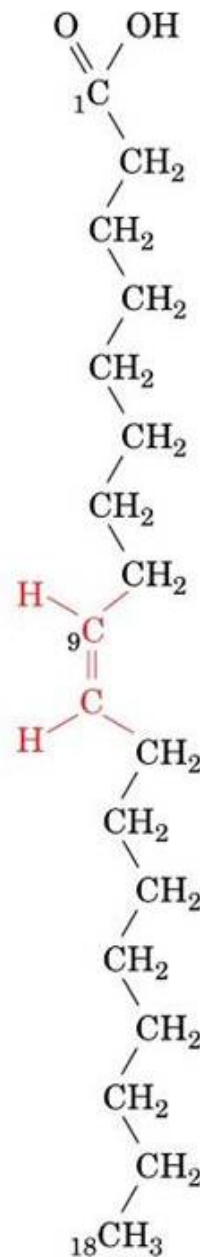
- ▶ Карбоксилни киселини со **парен број на C-атоми** во нормална низа (C_{12} - C_{20}).
- ▶ Најзастапени заситени масни киселини се палмитинска (C_{16}) и стеаринска (C_{18}).

Број на С атоми : број на двојни врски	Тривијално име	Системско име	Формула	Температура на топење/ °C
12:0	Лауринска киселина	Додеканска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44,2
14 : 0	Миристинска киселина	Тетрадеканска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	52
16 : 0	Палмитинска киселина	Хексадеканска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63,1
18 : 0	Стеаринска киселина	Октадеканска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69,6
20 : 0	Арахидска киселина	Еикосанска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	75,4
22 : 0	Бехениска киселина	Докосанска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	81
24 : 0	Лигноцеринска киселина	Тетракосанска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	84,2

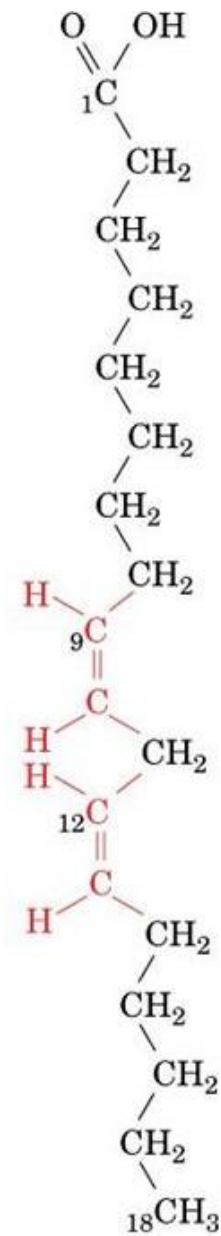
Заситени виши масни киселини



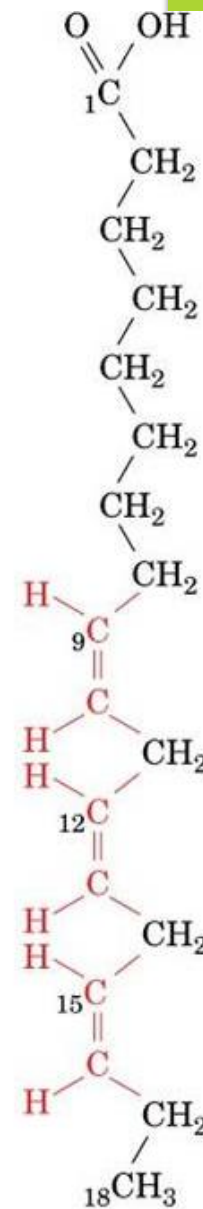
Стеаринска
киселина



Олеинска
киселина

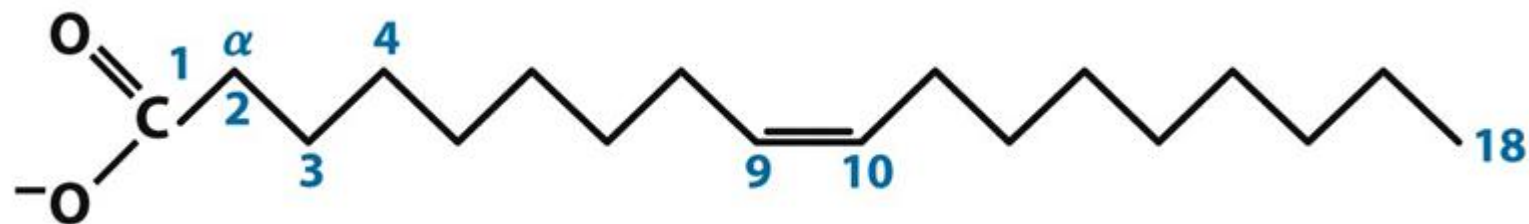


Линолна
киселина



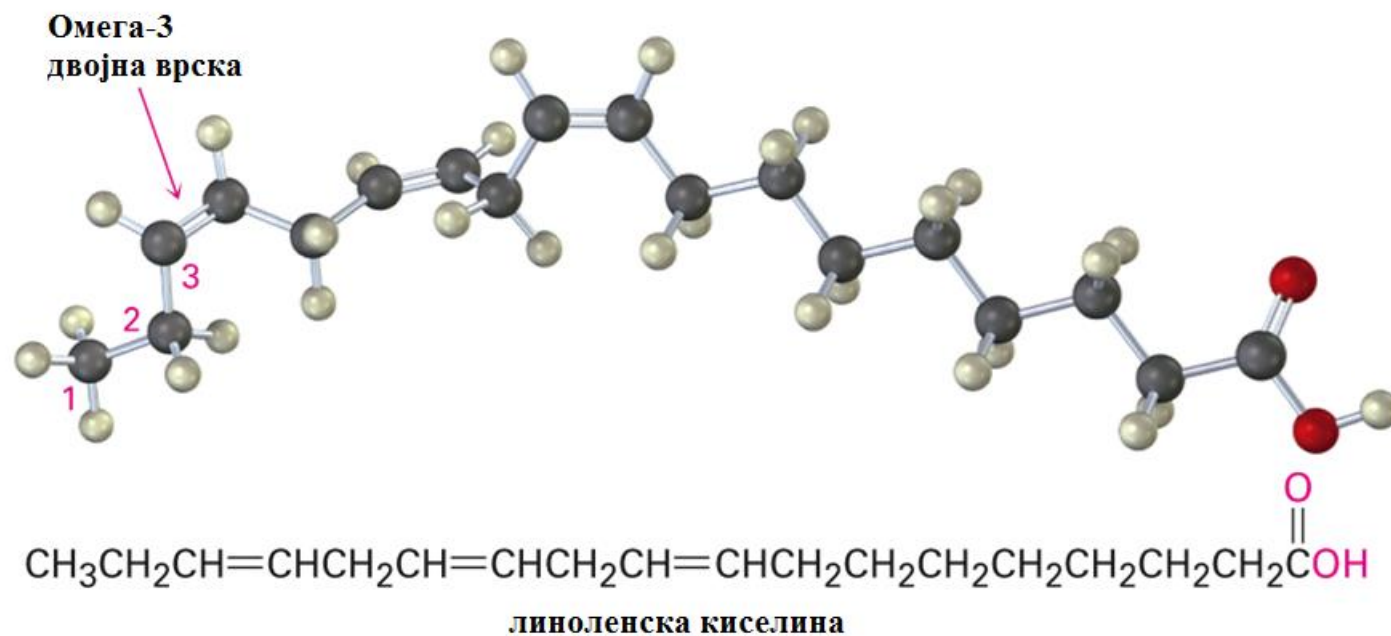
α-Линоленска
киселина

Незаситени масни киселини



- ▶ **Олеинска киселина**
- ▶ **18:1 (Δ^9) cis-9-октадекенска киселина**
- ▶ Масната киселина има 18 C атоми (вклучувајќи го карбоксилниот C атом)
- ▶ Бројот на двојни врски е 1
- ▶ Двојната врска има **cis геометриска изомерија** и се наоѓа во положба 9.
- ▶ Именување од терминалната метил група на масната киселина (ω -масни киселини).

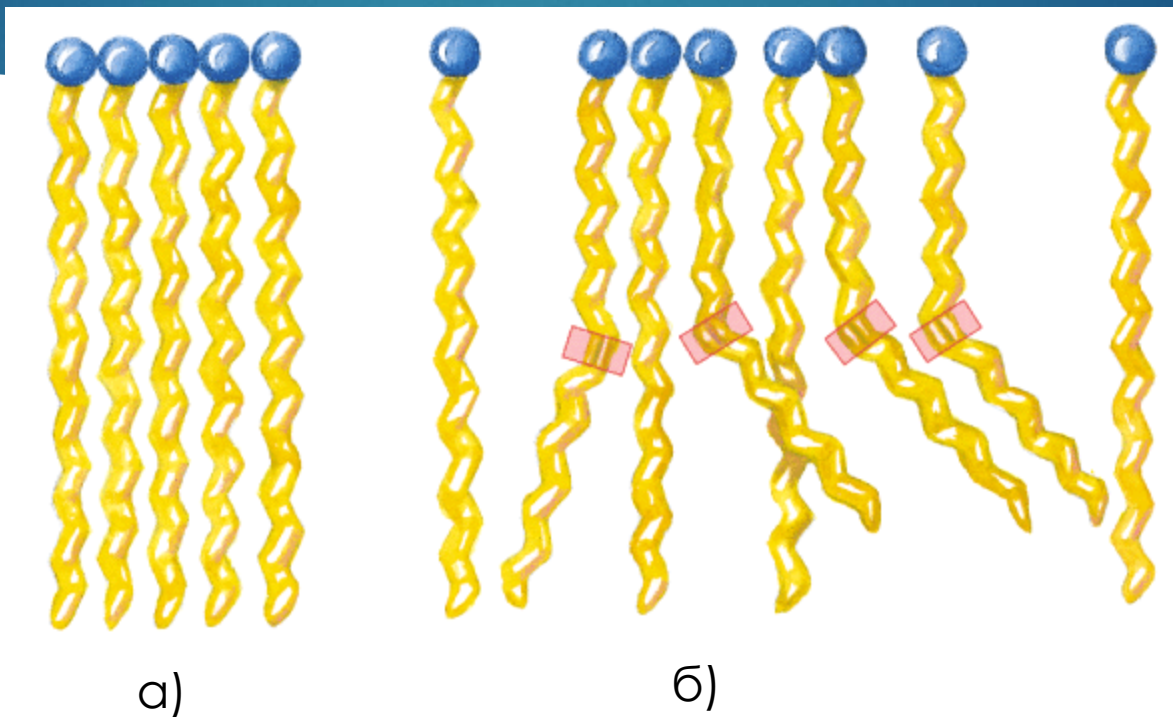
Полинезаситени масни киселини



- Полинезаситени масни киселини - polyunsaturated fatty acids (PUFA), со две и повеќе двојни врски.
- Пример: линолна (C_{18} со 2 $\text{C}=\text{C}$) и линоленска киселина (C_{18} со 3 $\text{C}=\text{C}$).

Број на С атоми : број на двојни врски	Тривијално име	Системско име	Формула	Температура на топење / °C
16 : 1	Палмитолеинска киселина	9-Хексадекенска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-0,5
18 : 1	Олеинска киселина	9-Октадекенска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13,4
18 : 2	Линолна киселина	9,12-Октадекадиенска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-9
18 : 3	α-линоленска киселина	9,12,15- Октадекатриенска киселина	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-17
18 : 3	γ-линоленска киселина	6,9,12- Октадекатриенска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-
20 : 4	Арахидонска киселина	5,8,11,14- Еикосатетраенска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-49,5
20 : 5	ЕПА	5,8,11,14,17- Еикосапентаенска Киселина	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-54
24 : 1	Нервонска киселина	15-Тетракосенска Киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	39

Пакување на масните киселини



► Пакување на вишите масни киселини во **стабилни агрегати**:

а) заситени виши масни киселини

б) смеса од заситени и незаситени виши масни киселини

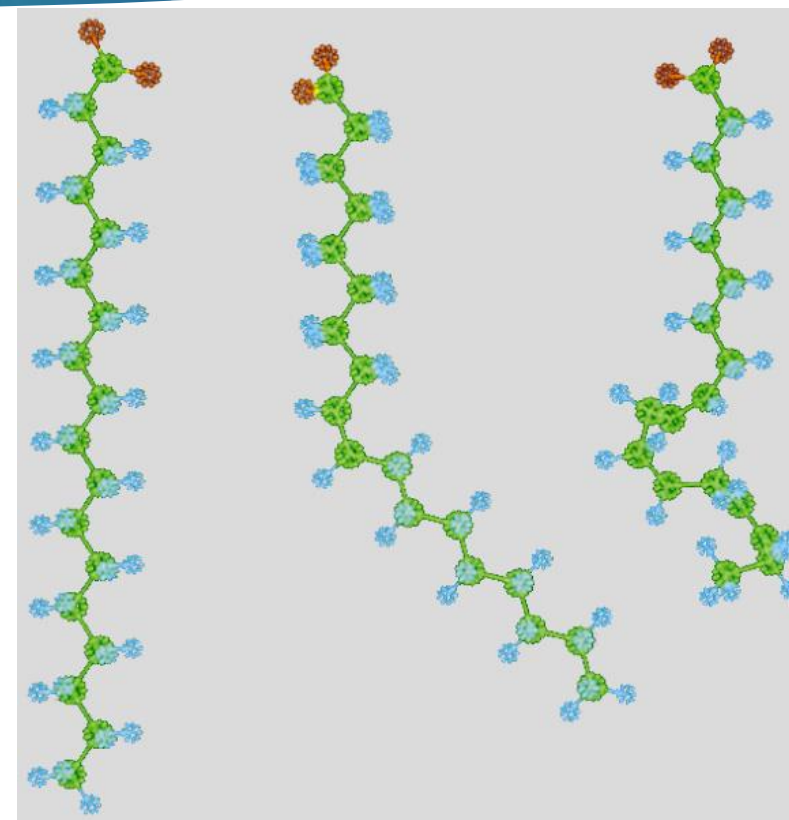
Температура на топење

- ▶ **Во зависност од бројот на С-атоми:**
- ▶ Кај заситените масни киселини со зголемување на бројот на С атоми (должина на низата) се зголемува температурата на топење.
- ▶ **Во зависност од степенот на незаситеност:**
- ▶ Со зголемување на степенот на незаситеност се намалува температурата на топење.
- ▶ Заситените масни киселини се асоцираат во крути агрегати со средени структури, додека незаситените масни киселини имаат извиткани јаглеводородни низи поради што нивното пакување е во несредени структури.

18:0

18:1

18:3

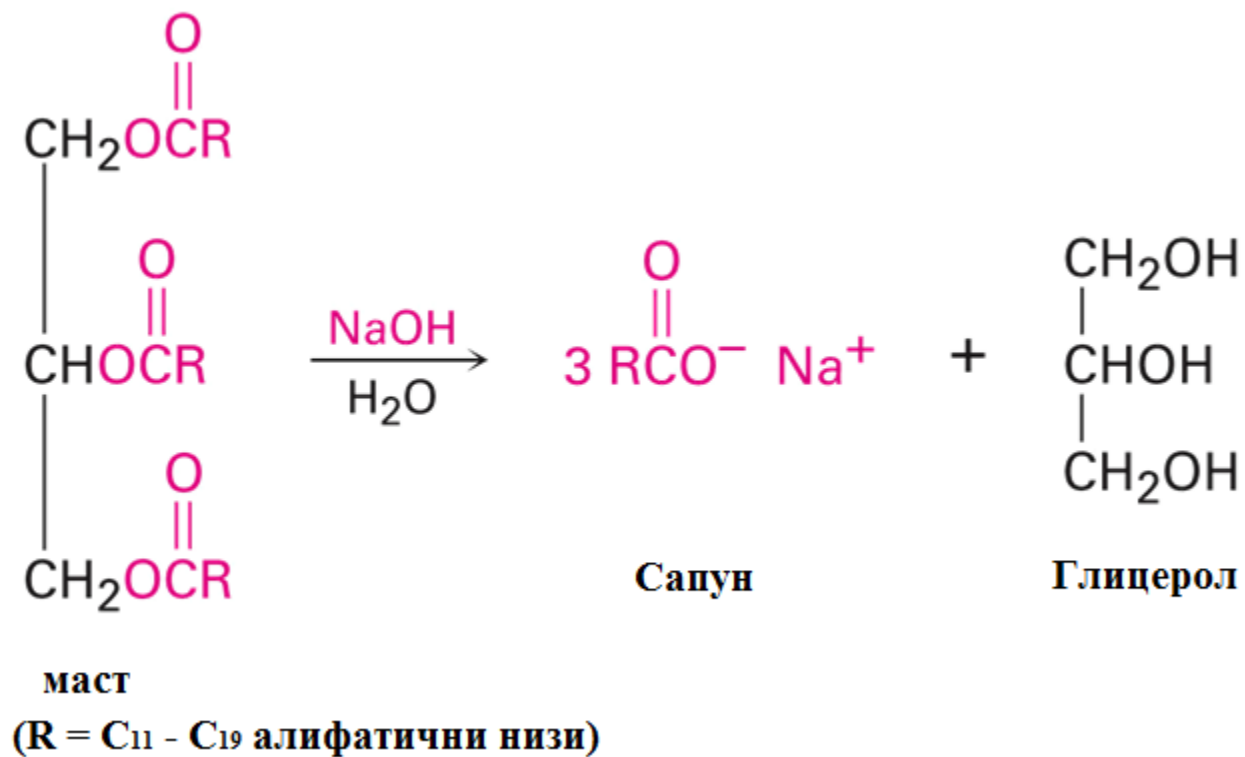


70°C

13°C

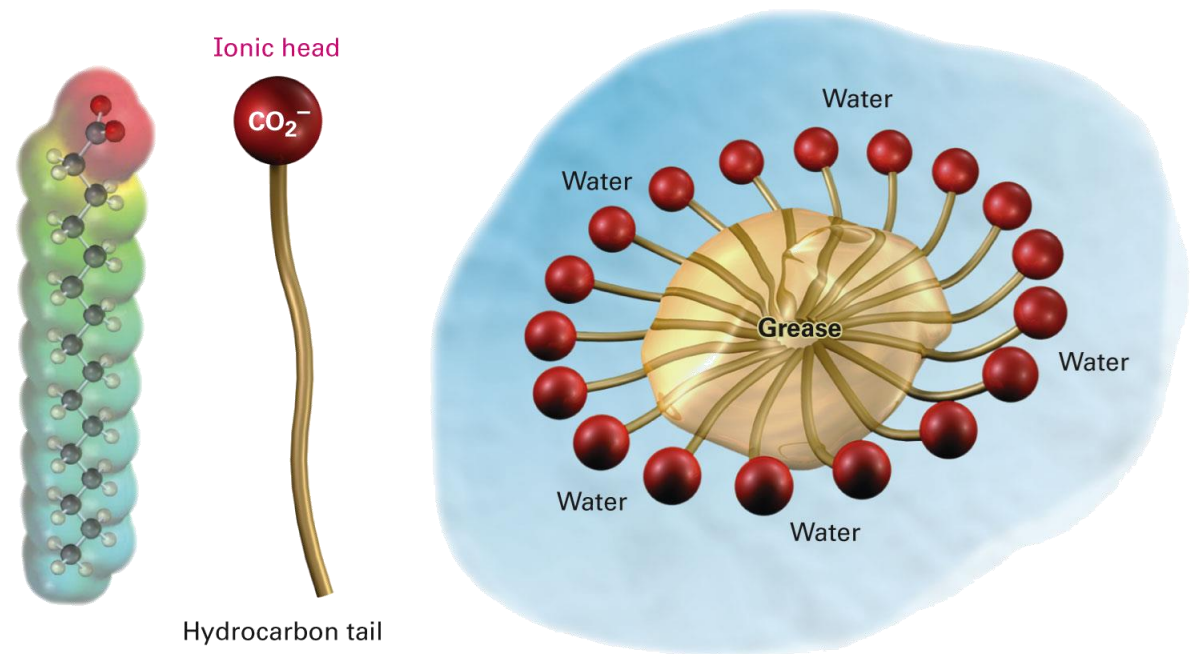
-17°C

100



- ▶ Смеса од натриумови или калиумови соли на вишите масни киселини.
- ▶ Се добиваат со алкална хидролиза (сапонификација) на мастите од животинско потекло.

- ▶ Сапуните овозможуваат маснотиите да се растворат во водата. Како?
- ▶ Карбоксилниот крај од сапунот е јонски (претставува поларна глава) и лесно се раствора во вода.
- ▶ Јаглеводородната опашка е неполярна и се раствора во масти и масло.

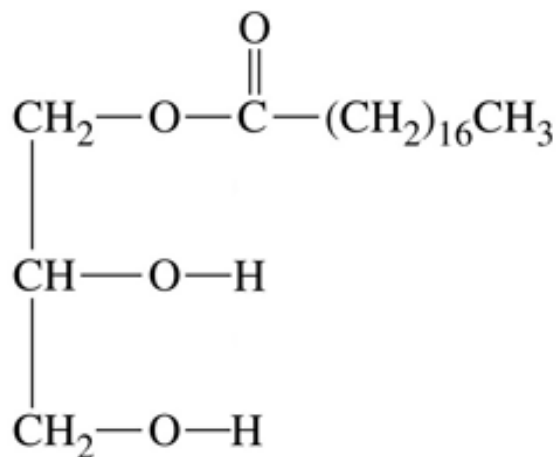


Ацилглицероли – масти и масла

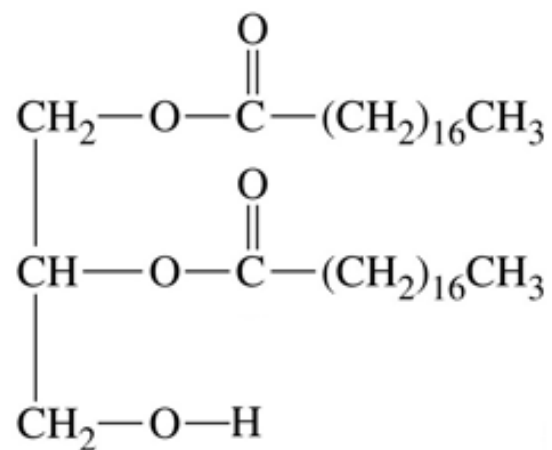
СТРУКТУРА
НОМЕНКЛАТУРА
СВОЈСТВА

Масти и масла

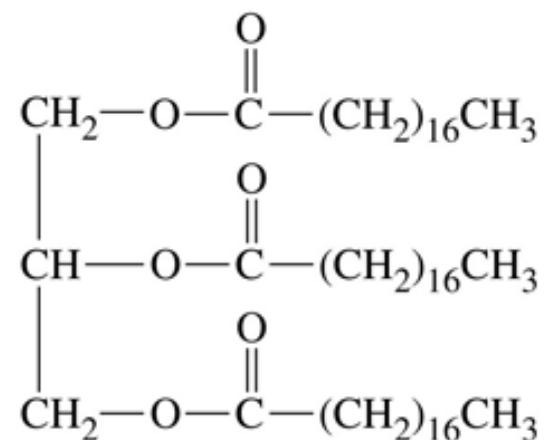
- ▶ Претставуваат **естери на** трихидроксилниот алкохол **глицерол и виши масни киселини**.
- ▶ Според бројот на естерифицирани хидроксилни групи на глицеролот, разликуваме: моноестери – **моноацилглицероли**, диестери – **диацилглицероли** и триестери – **триацилглицероли** (триглицериди)



1-стеароилглицерол

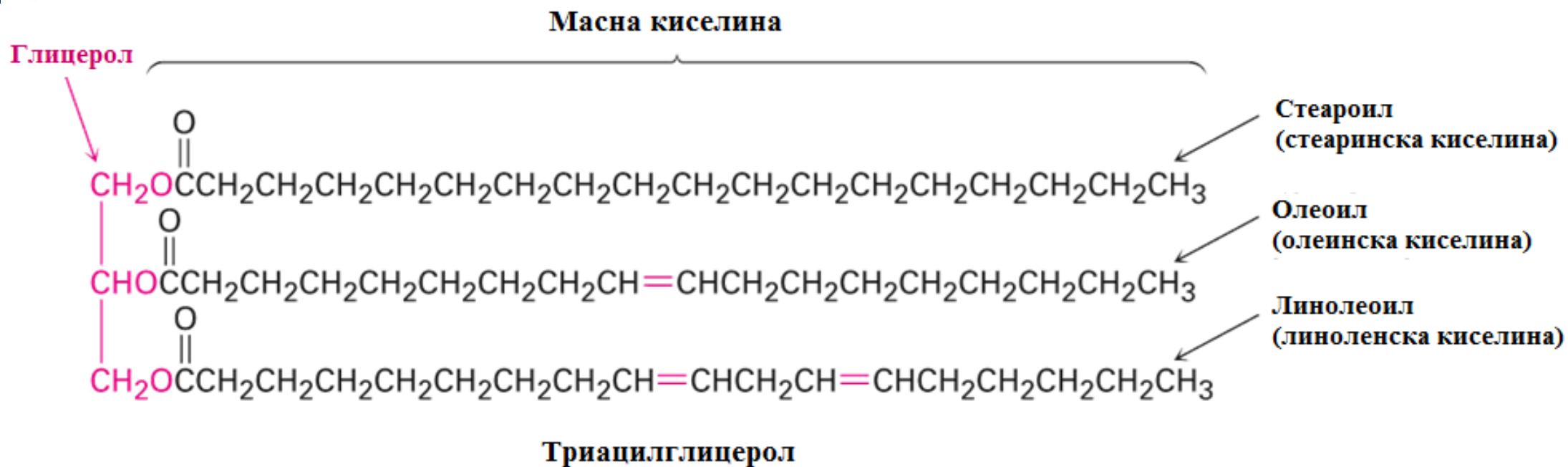


1,2-дистеароилглицерол



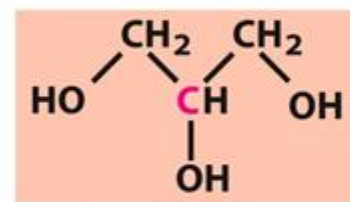
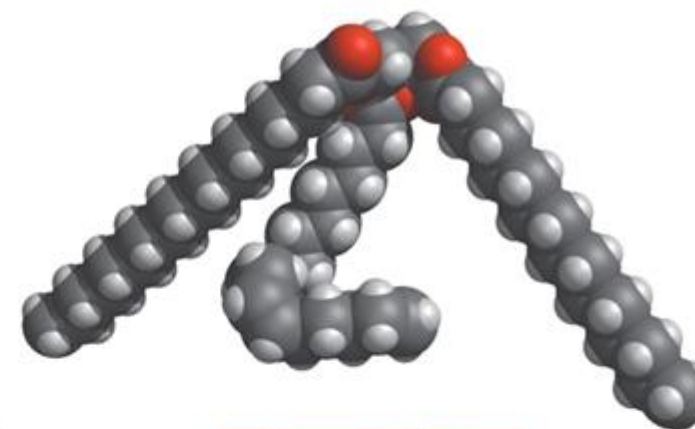
1,2,3-тритеароилглицерол

Триацилглицероли (триглицериди)

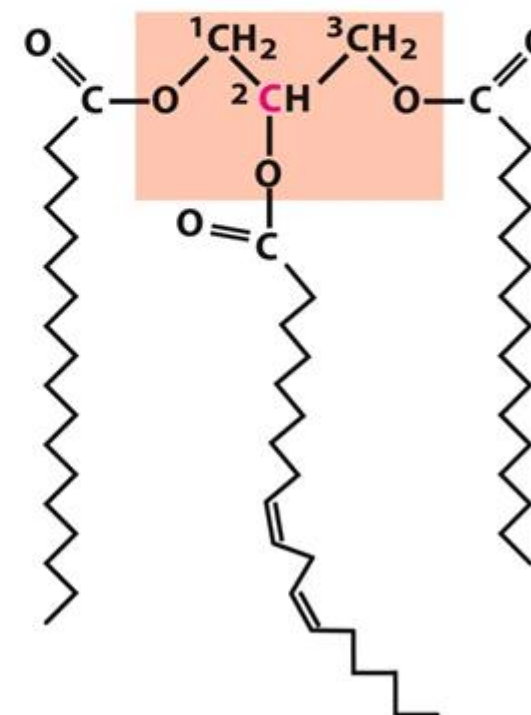


- ▶ Во природата најраспространети се триацилглицеролите.
- ▶ Како кисела компонента во составот на триацилглицеролите може да се јават **две или три различни масни киселини**.
- ▶ Немаат полнеж – **неутрални** биомолекули.

Номенклатура



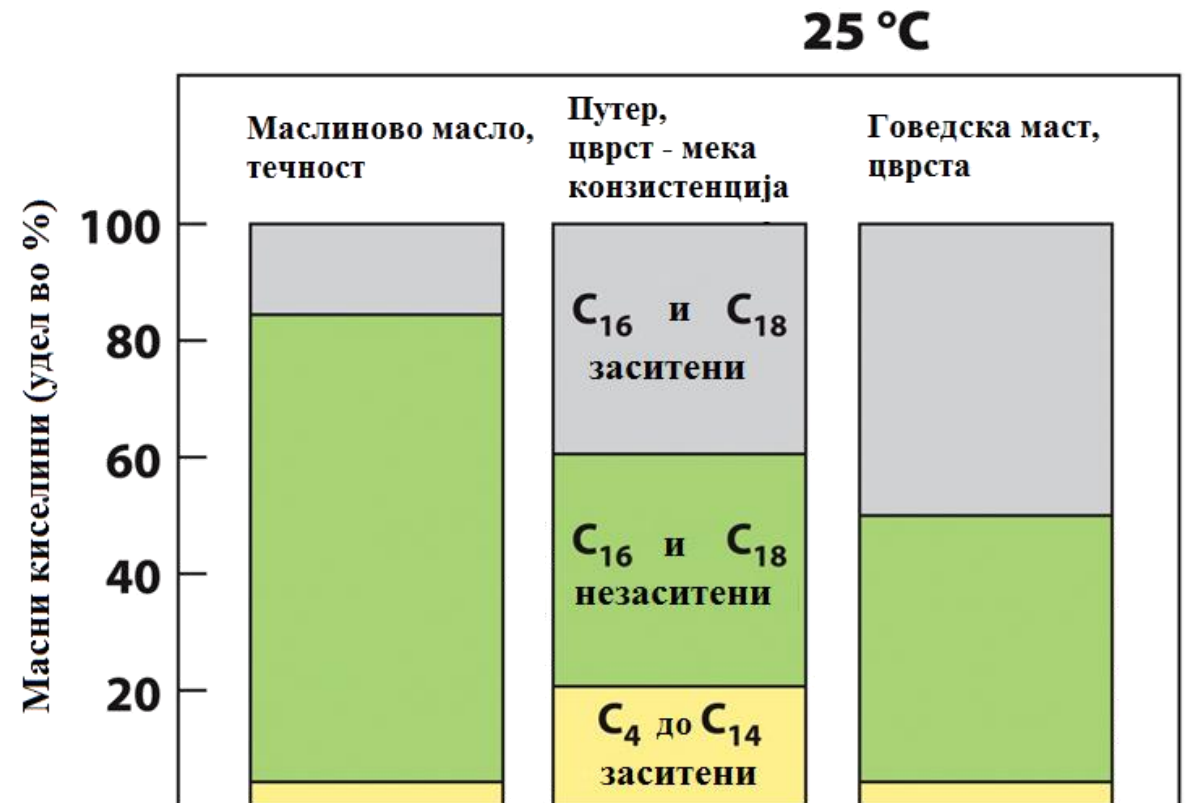
Глицерол



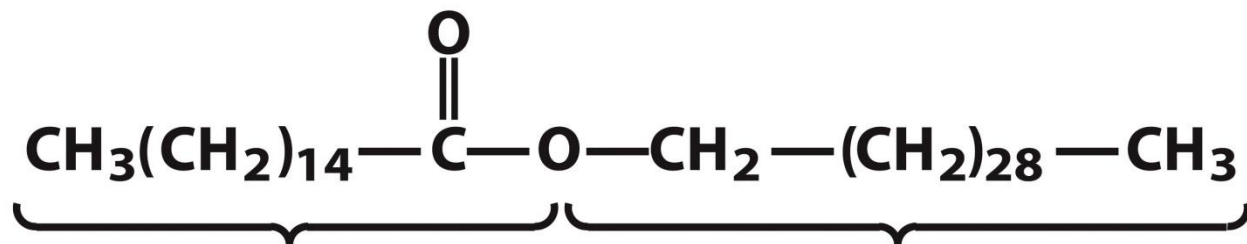
1-стеароил-2-линолеоил-3-палмитоил
глицерол

ФИЗИЧКИ СВОЈСТВА

- ▶ **Растворливост:** нерастворливи во вода, растворливи во органски растворувачи (присуство на липофилна група во структурата)
- ▶ **Агрегатна состојба:** поголем удел на заситени масни киселини – цврста конзистенција (масти – животинско потекло), поголем удел на незаситени масни киселини – течна конзистенција (масла – растително потекло).
- ▶ **Температура на топење:** мастите со поголем удел на заситени масни киселини имаат повисоки температури на топење.



Восоци



- ▶ Восоци – содржат естери на неразгранети виши масни киселини (C_{16} - C_{36}) и алкохоли со долга алкил низа (C_{24} - C_{36})
- ▶ Пчелин восок – триаконтил хексадеканоат
- ▶ Задача: определи ги именувај ги алкохолната и киселинската компонента според нивните тривијални имиња.



Мембрански ЛИПИДИ

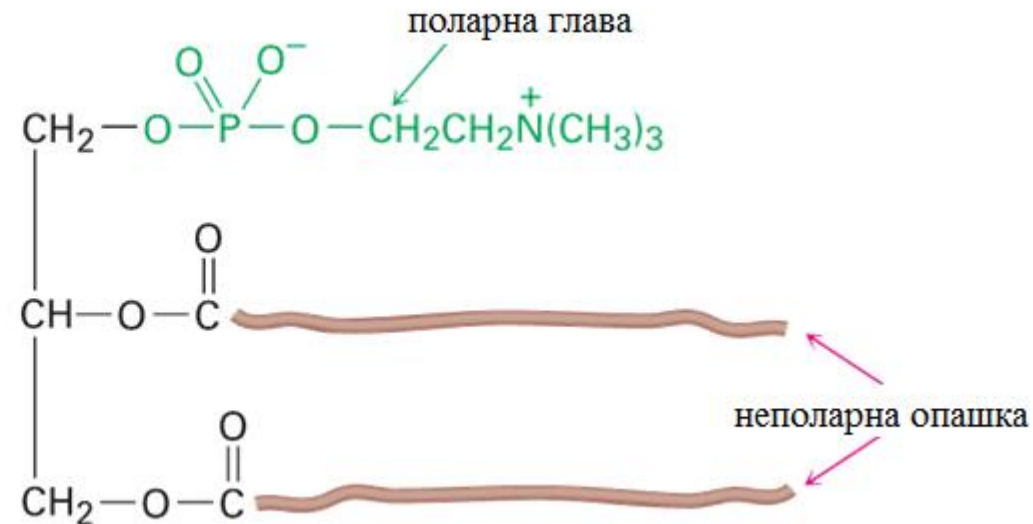
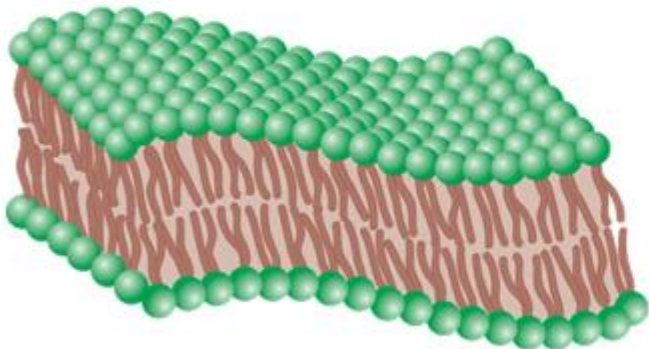
ФОСФОЛИПИДИ:
ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДИ
И СФИНГОЛИПИДИ

ГЛИКОЛИПИДИ

ЕТЕРСКИ ЛИПИДИ

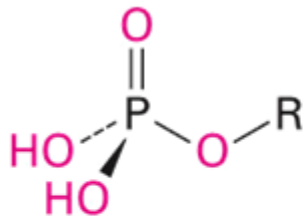
Клеточни мембрани

- ▶ Глицерофосфолипидите се најзастапена липидна компонента на клеточните мембрани.
- ▶ Неполарните опашки се наочени кон центарот на двојниот липиден слој.
- ▶ Поларната глава е насочена кон растворот.

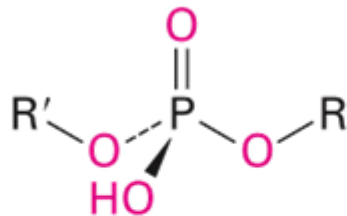


Фосфолипиди - Естери на фосфорна киселина

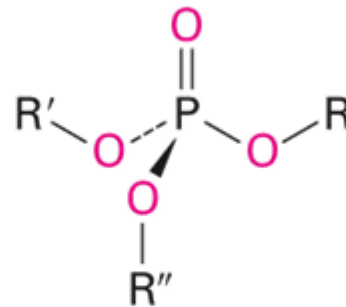
- ▶ Фосфорната киселина може да формира моноестери, диестери и триестери, општопознати како “фосфати”.
- ▶ Фосфолипидите претставуваат диестери на фосфорна киселина (H_3PO_4).
- ▶ Во зависност од видот на алкохолната компонента, фосфолипидите се поделени на: глицерофосфолипиди и сфинголипиди.



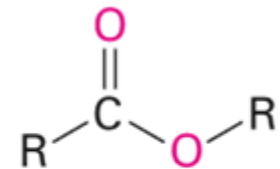
Моноестер на
фосфорна киселина



Диестер на
фосфорна киселина

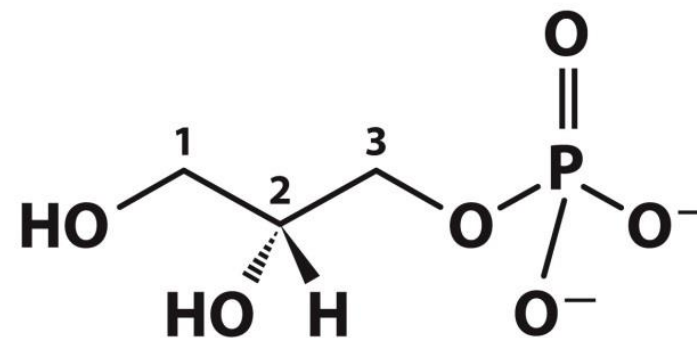
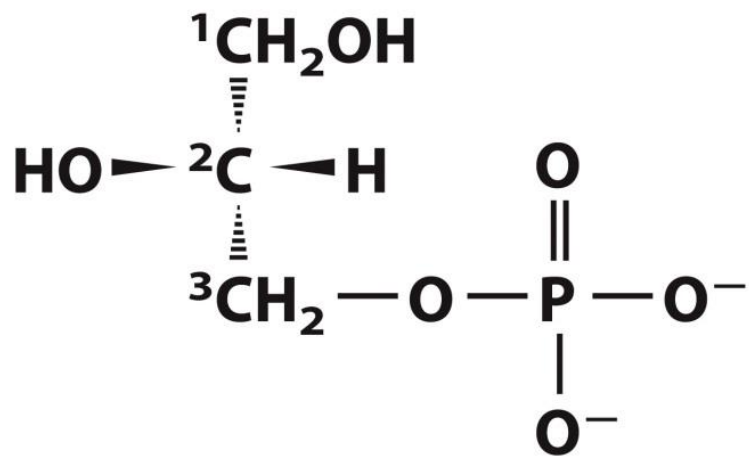


Триестер на
фосфорна киселина



Естер на
карбоксилна киселина

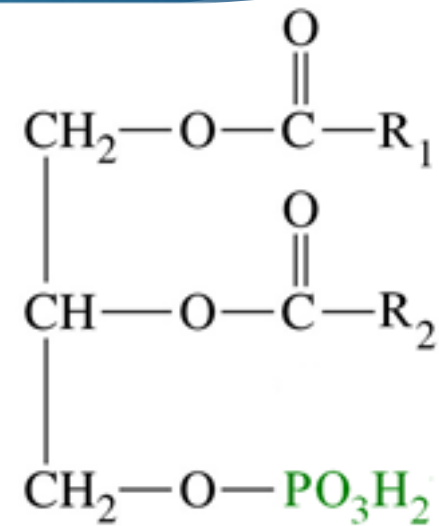
Глицерол 3-фосфат



L-Глицерол 3-фосфат

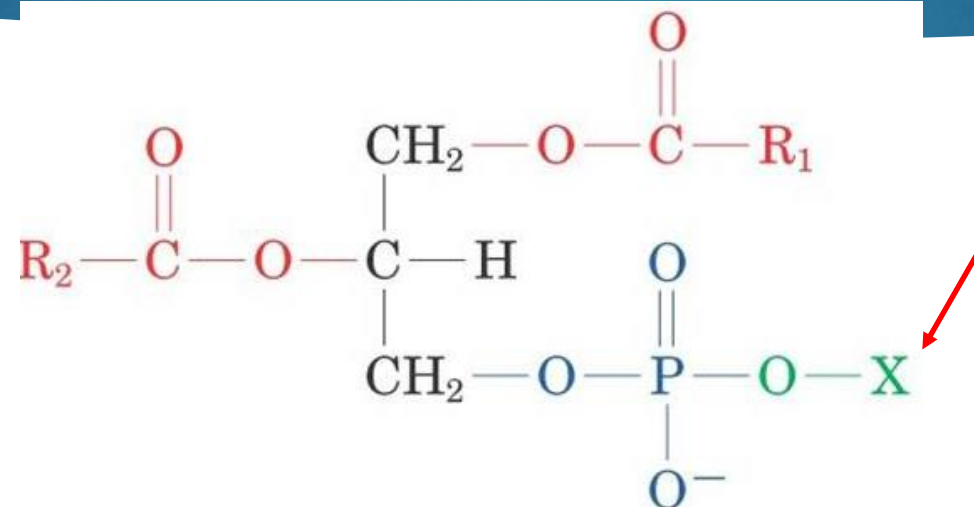
Фосфатидна киселина

- ▶ Во положба **C1**, глицеролот е естерифициран со **заситена масна киселина**.
- ▶ Во положба **C2**, ацил остатокот е од **незаситена масна киселина**.
- ▶ Во положба **C3**, глицеролот е естерски сврзан за **фосфорна киселина**.



Фосфатидна
киселина

Глицерофосфолипиди



Х-остаток од
органска база или
шеќер

Општа формула за глицерофосфолипиди

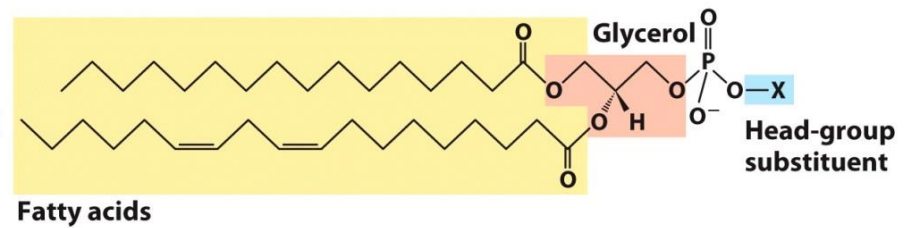
- Фосфатната група од фосфатидната група е естерски сврзана за органска база (со хидроксилна група), или јаглехидрат.
- Поларниот остаток од органската база е означен со X во општата формула за глицерофосфолипиди.

Номенклатура

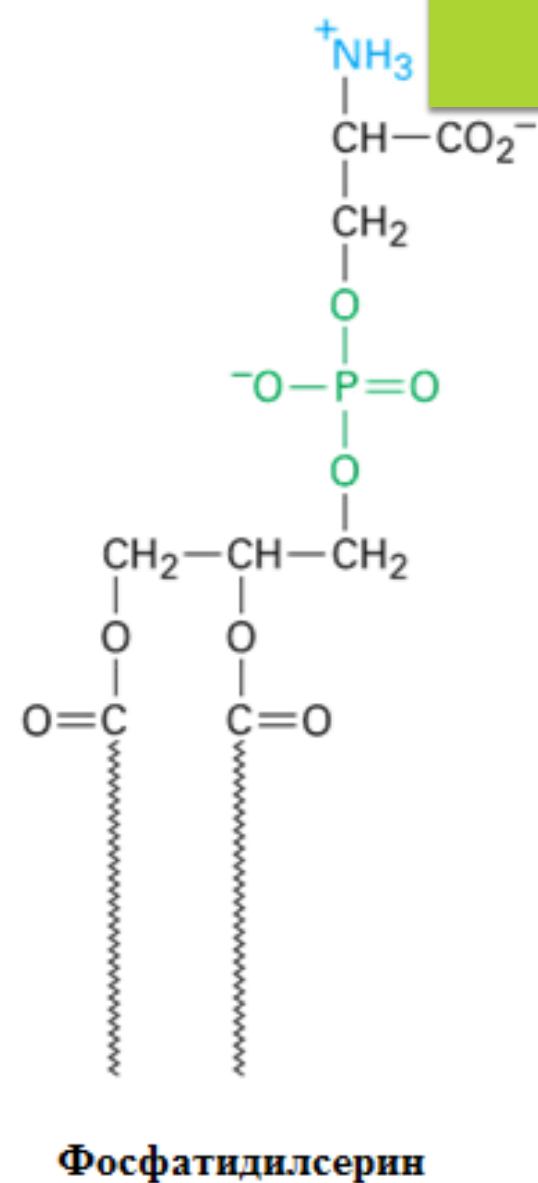
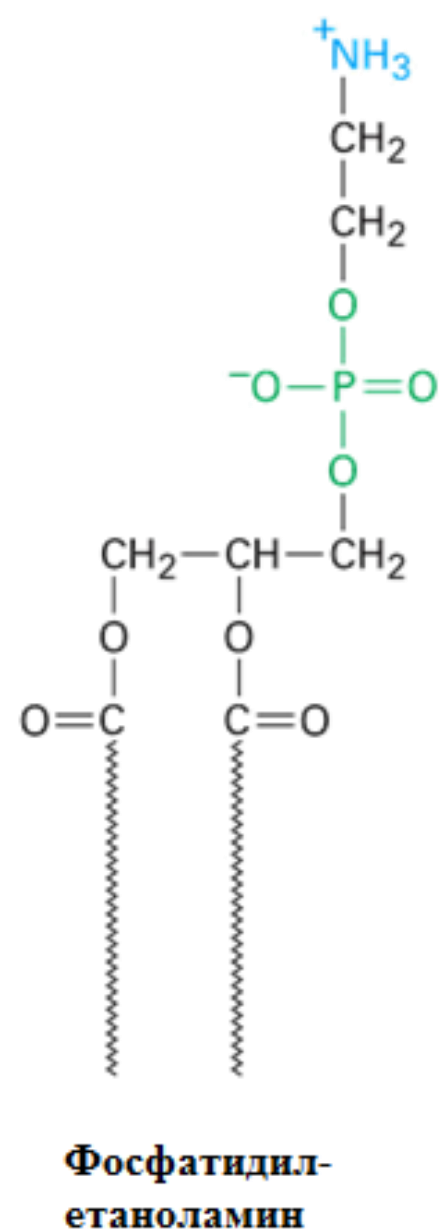
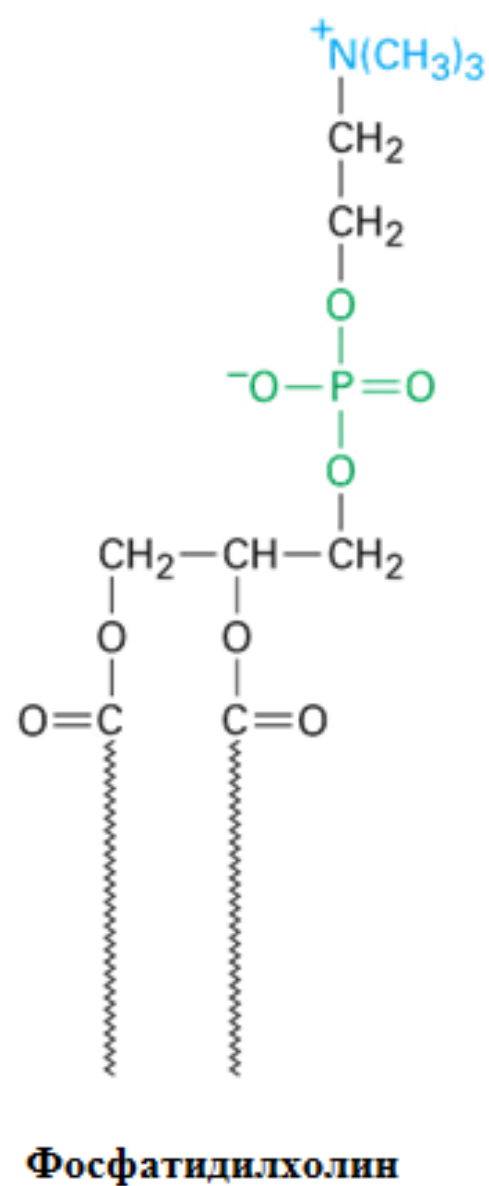
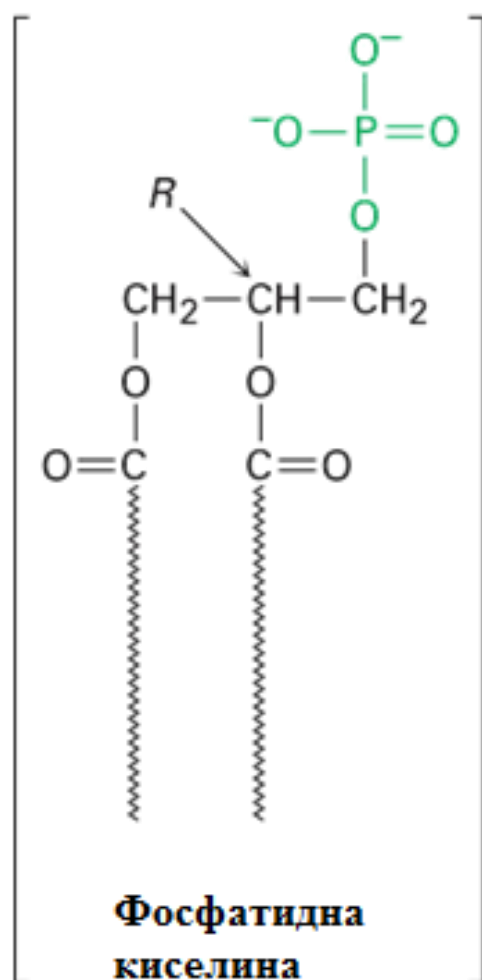
- Фосфатидил + име на органската база или шеќерната компонента која е естерски сврзана за фосфатидната киселина.
- Пр. фосфатидилсерин
- Објасни го образувањето на естерска врска меѓу фосфатидната киселина и соединенијата со хидроксилна група!
- Определи го полнежот!

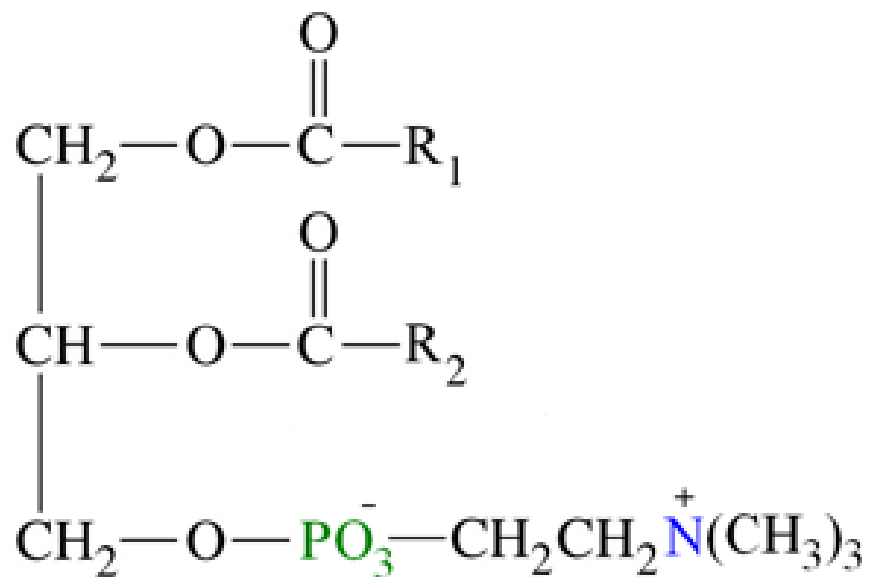
Saturated fatty acid
(e.g., palmitic acid)

Unsaturated fatty acid
(e.g., linoleic acid)

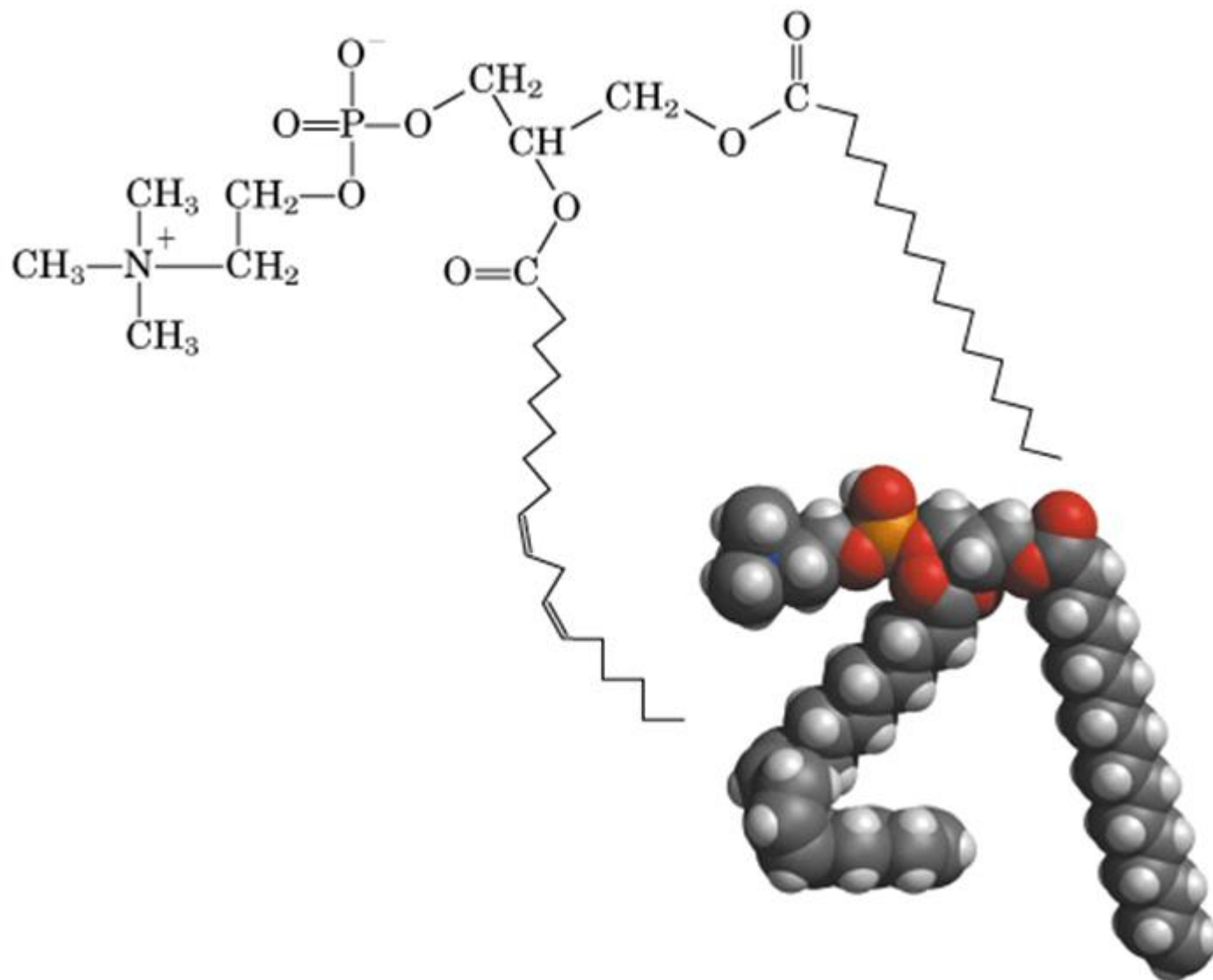


Name of glycerophospholipid	Name of X — O	Formula of X	Net charge (at pH 7)
Phosphatidic acid	—	— H	—2
Phosphatidylethanolamine	Ethanolamine		0
Phosphatidylcholine	Choline		0
Phosphatidylserine	Serine		—1
Phosphatidylglycerol	Glycerol		—1
Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate	<i>myo</i> -Inositol 4,5-bisphosphate		—4*
Cardiolipin	Phosphatidylglycerol		—2



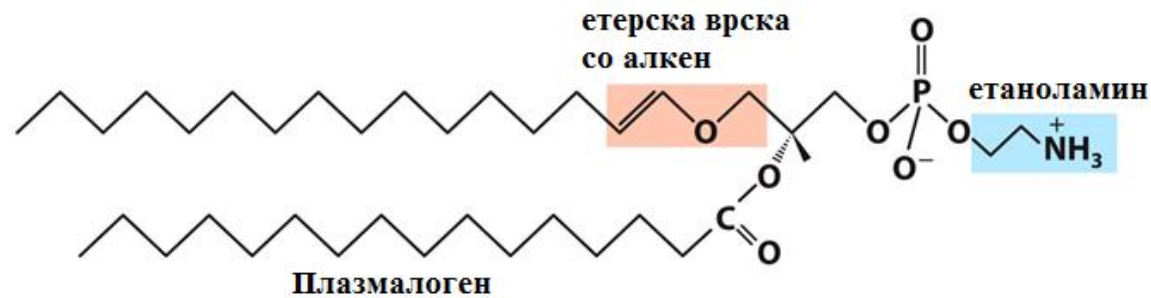


Општа формула на лецитини

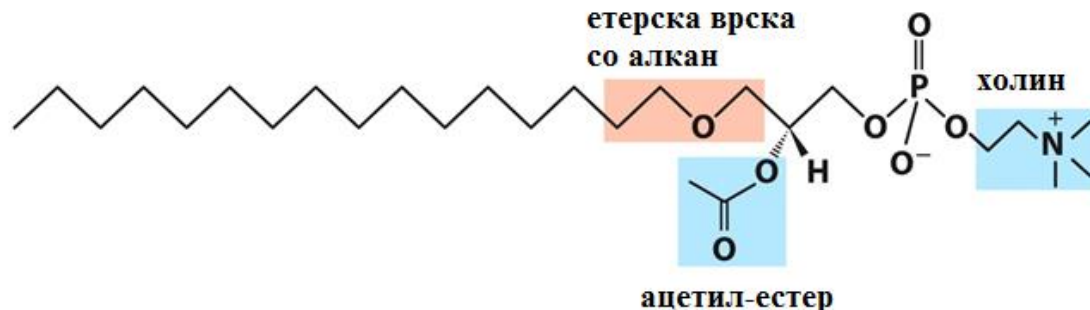


Плазмалогени

- ▶ Претставуваат глицерофосфолипиди, каде во положба С-1 имаат **етерска врска** со алкил или винил алкохол.
- ▶ Во С-2 **естерски** е сврзана заситена виша масна киселина или оцетна киселина.
- ▶ Поларната компонента е етаноламин или холин естерски сврзани за фосфатот.



Најзастапен во срцето



Значајни за имунолошки одговор

Сфинголипиди

- ▶ Името е изведено од зборот Сфинга, поради нивната се уште неразјаснета улога.
- ▶ Во клеточните мембрани откриени се околу 60 сфинголипиди, а проучена е улогата на неколку.
- ▶ Карактеристични се за клеточните мембрани на еукариотските клетки.
- ▶ Најмногу се застапени во мозокот и нервното ткиво, ги обвиткуваат нервните влакна.
- ▶ Алкохолната компонента кај овие фосфолипиди е аминокалкохолот сфингозин.
- ▶ Сфингозинот е C-18 незаситен алкохол со двојна врска во положба C-4 во *trans* конфигурација.



- ▶ Сфингозин претставува диол со две -ОН групи на C-1 и C-3.
- ▶ Сфинголипидите се разликуваат според поларната група естерски сврзана за C-1.
- ▶ Вишата масна киселина е пептидно сврзана за аминокислотната група на C-2 од сфингозинот.



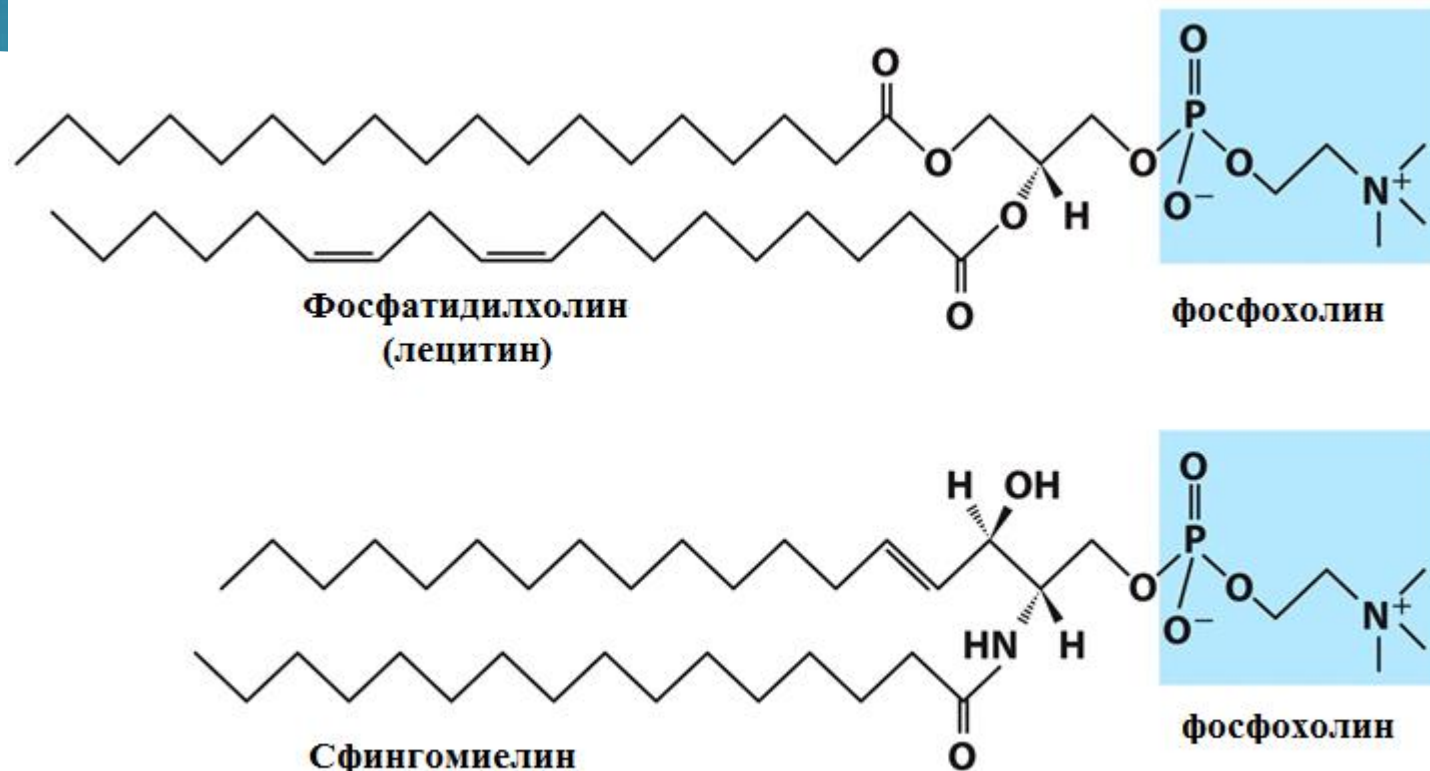
Номенклатура

- ▶ Во зависност од природата на поларната група X, разликуваме:
 - ▶ Церамиди
 - ▶ Сфингомиелини
 - ▶ Цереброзиди
 - ▶ Ганглиозиди
- ▶ Напишете ги нивните структурни формули!

Sphingosine		
Name of sphingolipid	Name of X—O	Formula of X
Ceramide	—	— H
Sphingomyelin	Phosphocholine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—P—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
Neutral glycolipids Glucosylcerebroside	Glucose	
Lactosylceramide (a globoside)	Di-, tri-, or tetrasaccharide	
Ganglioside GM2	Complex oligosaccharide	

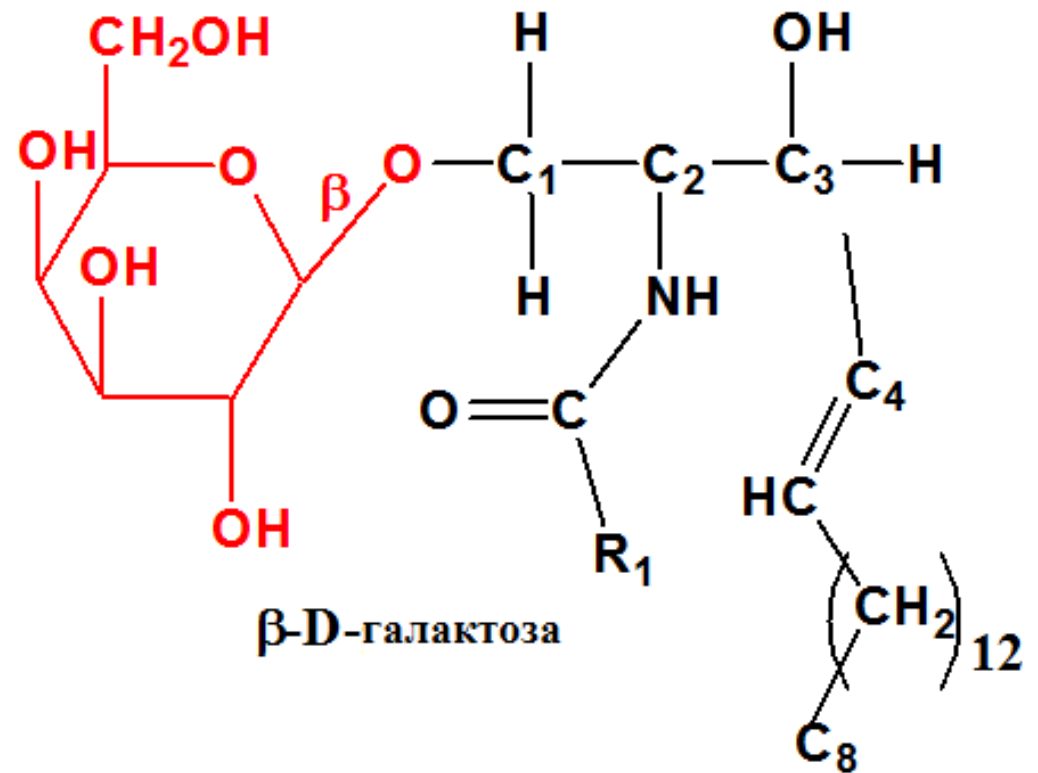
Сфингомиелин

- ▶ Главна компонента на миелинската обвивка на нервните клетки.
- ▶ Имаат слична структура со лецитините.
- ▶ Во однос на општата формула на церамидот имаат фосфохолин естерски сврзан за C-1.

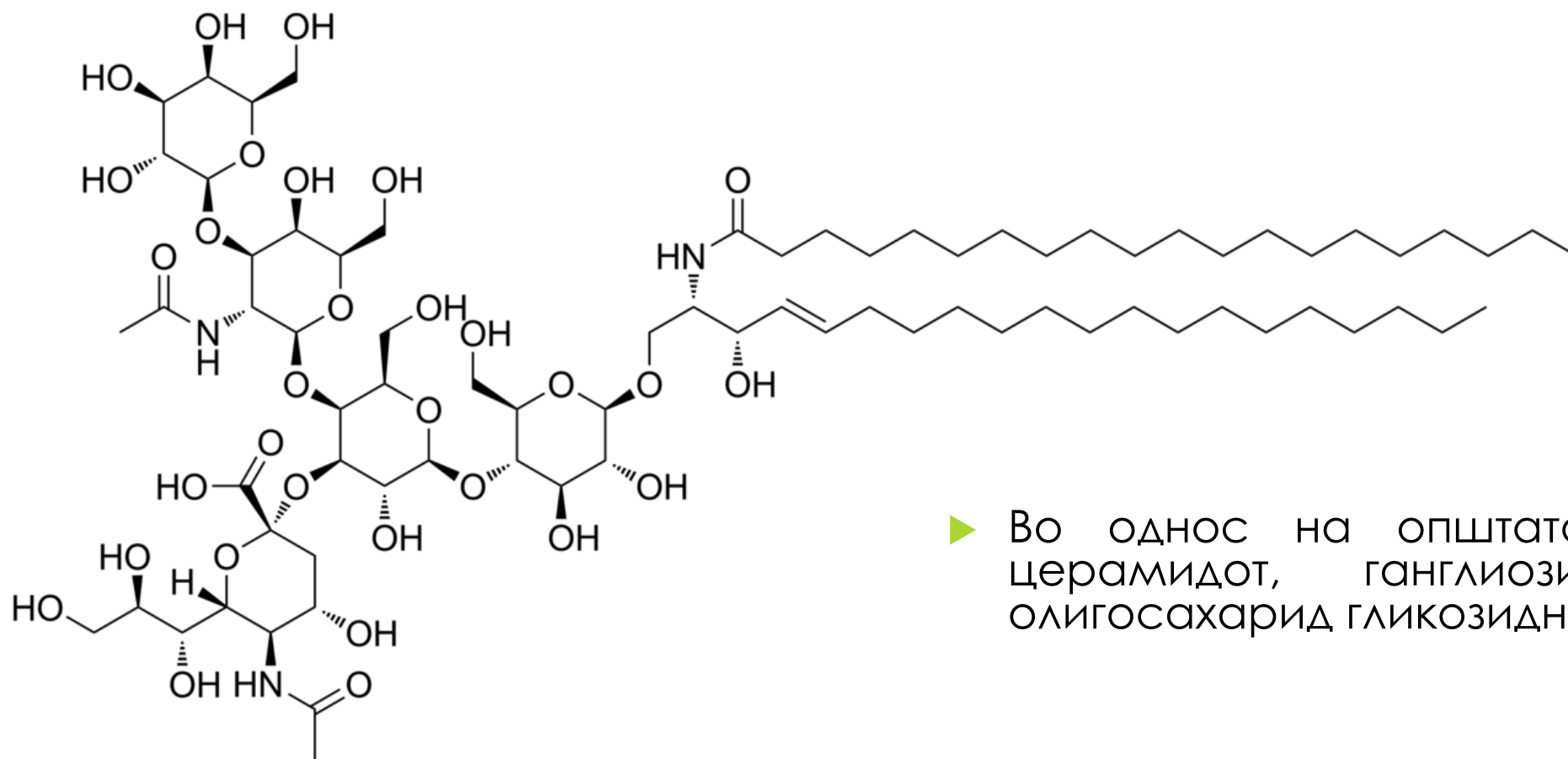


Цереброзиди

- ▶ Во однос на општата формула на церамид содржат остаток на моносахарид гликозидно сврзан за C-1.
- ▶ Шеќерната компонента е најчесто глюкоза или галактоза.
- ▶ Може да содржат до 3 моносахаридни остатоци.
- ▶ Ги има во миелинската обвивка на нервното ткиво до 15%.



Ганглиозиди



- ▶ Во однос на општата формула на церамидот, ганглиозидите содржат олигосахарид гликозидно сврзан за C-1.

Ганглиозиди

- ▶ Постојат различни класи на ганглиозиди, кои се разликуваат според природата на поларниот олигосахариден остаток.
- ▶ Една од компонентите на олигосахаридниот остаток е *N*-ацетил неураминска киселина (сијалинска киселина).
- ▶ Во зависност од бројот на остатоци од сијалинска киселина, разликуваме моноганглиозиди (GM), диганглиозиди (GD) итн....
- ▶ Поларниот олигосахариден остаток се наоѓа на надворешната површина од мембраните на клетките.
- ▶ Улога: препознавање на клетките и комуникација клетка-клетка.
- ▶ ABO крвните антигени се ганглиозиди.

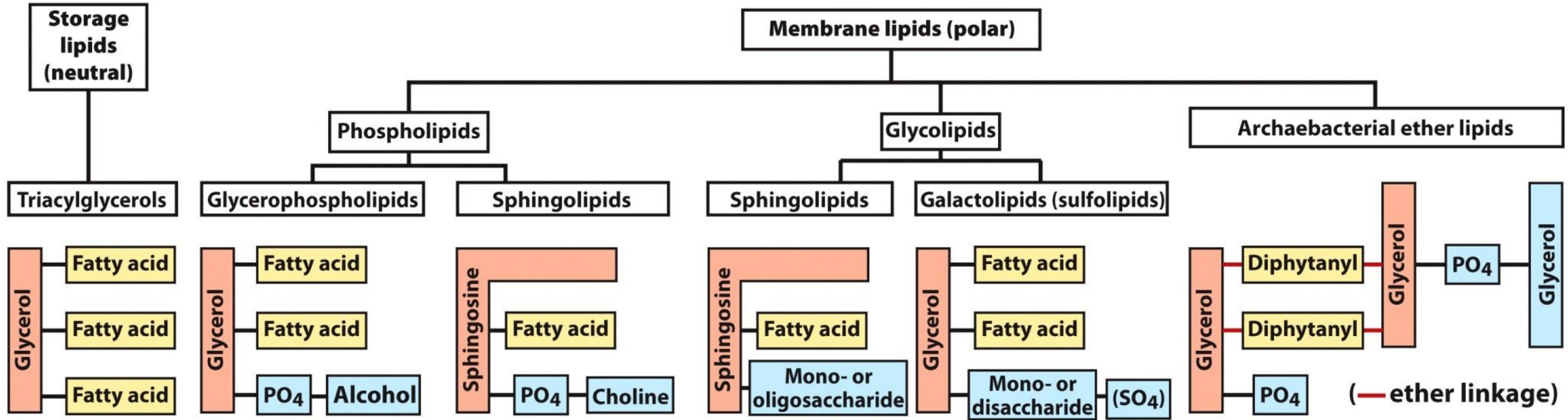


Figure 10-7
Lehninger Principles of Biochemistry, Sixth Edition
© 2013 W. H. Freeman and Company