Лекция 6. Липиды

План лекции:

1. *Липиды, их классификация.*
2. *Омыляемые липиды. Нейтральные липиды. Фосфолипиды. Гликолипиды.*
3. *Неомыляемые липиды. Терпены. Стероиды.*
4. *Биологические функции липидов.*

1. ***Липиды*** – это входящие в состав живых организмов жироподобные вещества, плохо растворимые в воде и хорошо растворимые в неполярных органических растворителях. Под этим названием объединяют разные по химическому строению и биологическим функциям вещества, которые извлекают из растительных и животных тканей путем экстракции неполярными органическими растворителями.

Источником липидов в организме являются синтетические процессы и пища. Часть липидов в организме не синтезируются (полиненасыщенные жирные кислоты - витамин F, витамины А, Д, Е, К), они являются незаменимыми и поступают только с пищей.

Классификация липидов

Липиды по способности к гидролизу в щелочной среде с образованием мыл делят на омыляемые (содержат в составе жирные кислоты) и неомыляемые (однокомпонентные).



Омыляемые липиды содержат в своем составе в основном спирты глицерин (глицеролипиды) или сфингозин (сфинголипиды), по количеству компонентов они делятся на простые (состоят из 2 классов соединений) и сложные (состоят из 3 и более классов).

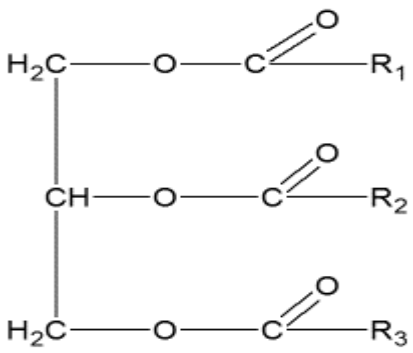
К простым липидам относятся:

1) воска (сложный эфир высшего одноатомного спирта и жирной кислоты);

2) триацилглицериды, диацилглицериды, моноацилглицериды (сложный эфир глицерина и жирных кислот). У человека весом в 70 кг ТГ около 10 кг.

3) церамиды (сложный эфир сфингозина и жирной кислоты С18-26) – лежат в основе сфинголипидов;

Общая формула жиров:



К сложным липидам относятся:

1) ***фосфолипиды*** (содержат фосфорную кислоту):

а) фосфолипиды (сложный эфир глицерина и 2 жирных кислот, содержит фосфорную кислоту и аминоспирт)- фосфатидилсерин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилхолин, фосфатидилинозитол, фосфатидилглицерол;

б) кардиолипины (2 фосфатидные кислоты, соединенные через глицерин);

в) плазмалогены (сложный эфир глицерина и жирной кислоты, содержит ненасыщенный одноатомный высший спирт, фосфорную кислоту и аминоспирт) – фосфатидальэтаноламины, фосфатидальсерины, фосфатидальхолины;

г) сфингомиелины (сложный эфир сфингозина и жирной кислоты С18-26, содержит фосфорную кислоту и аминоспирт - холин);

2) ***гликолипиды***(содержат углевод):

а) цереброзиды (сложный эфир сфингозина и жирной кислоты С18-26, содержит гексозу: глюкозу или галактозу);

б) сульфатиды (сложный эфир сфингозина и жирной кислоты С18-26, содержит гексозу (глюкозу или галактозу) к которой присоединена в 3 положение серная кислота). Много в белом веществе;

в) ганглиозиды (сложный эфир сфингозина и жирной кислоты С18-26, содержит олигосахарид из гексоз и сиаловых кислот). Находятся в ганглиозных клетках;

К неомыляемым липидам относят стероиды, жирные кислоты (структурный компонент омыляемых липидов), витамины А, Д, Е, К и терпены (углеводороды, спирты, альдегиды и кетоны с несколькими звеньями изопрена).

2. Омыляемые липиды

Омыляемые липиды состоят из двух или более структурных компонентов, на которые они расщепляются при гидролизе под действием кислот, щелочей или ферментов липа**з.**

Классификация и основные структурные компоненты.

Основными структурными компонентами омыляемых липидов являются спирты и высшие жирные кислоты. Омыляемые липиды более сложного строения могут содержать остатки фосфорной кислоты, аминоспиртов, а также остатки моно- и олигосахаридов.

Высшие жирные кислоты – это карбоновые кислоты, насыщенные или ненасыщенные, выделенные из жиров путем гидролиза. Для их строения характерны следующие основные особенности:

– имеют неразветвленную структуру с четным числом атомов углерода от C_2 до C_{80}, но чаще всего встречаются кислоты состава C_{16}, C_{18} и C_{20};

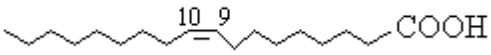
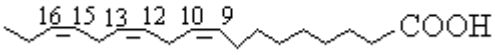
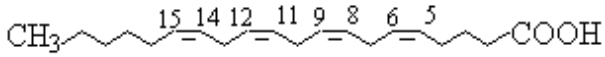
– ненасыщенные кислоты, как правило, содержат двойную связь в положении 9;

– если двойных связей несколько, то они разделены группой CH_2;

– двойные связи в ненасыщенных кислотах имеют *цис*-конфигурацию.

Основные жирные кислоты приведены в таблице 12.

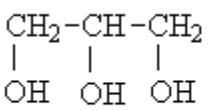
Таблица 12. Основные жирные кислоты в составе липидов.

Название	Число атомов С	Формула	Структура
Насыщенные			
Масляная	C_4	C_3H_7COOH	$CH_3(CH_2)_2COOH$
Капроновая	C_6	$C_5H_{11}COOH$	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Каприловая	C_8	$C_7H_{15}COOH$	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Каприновая	C_{10}	$C_9H_{19}COOH$	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Лауриновая	C_{12}	$C_{11}H_{23}COOH$	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Миристиновая	C_{14}	$C_{13}H_{27}COOH$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Пальмитиновая	C_{16}	$C_{15}H_{31}COOH$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Стеариновая	C_{18}	$C_{17}H_{35}COOH$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Арахиновая	C_{20}	$C_{19}H_{39}COOH$	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Ненасыщенные			
Олеиновая	C_{18}	$C_{17}H_{33}COOH$	
Линолевая	C_{18}	$C_{17}H_{31}COOH$	
Линоленовая	C_{18}	$C_{17}H_{29}COOH$	
Арахидоновая	C_{20}	$C_{19}H_{31}COOH$	

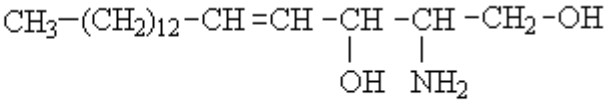
Ненасыщенные жирные кислоты (линолевая, линоленовая, арахидоновая) являются *незаменимыми* и поступают в организм человека в основном с

растительными маслами. Насыщенные жирные кислоты синтезируются в организме из уксусной кислоты ферментативным путем.

В составе липидов высшие жирные кислоты связаны сложноэфирными или амидными связями со спиртами, важнейшими из которых являются трехатомный спирт *глицерин* и аминоспирт *сфингозин.*



глицерин

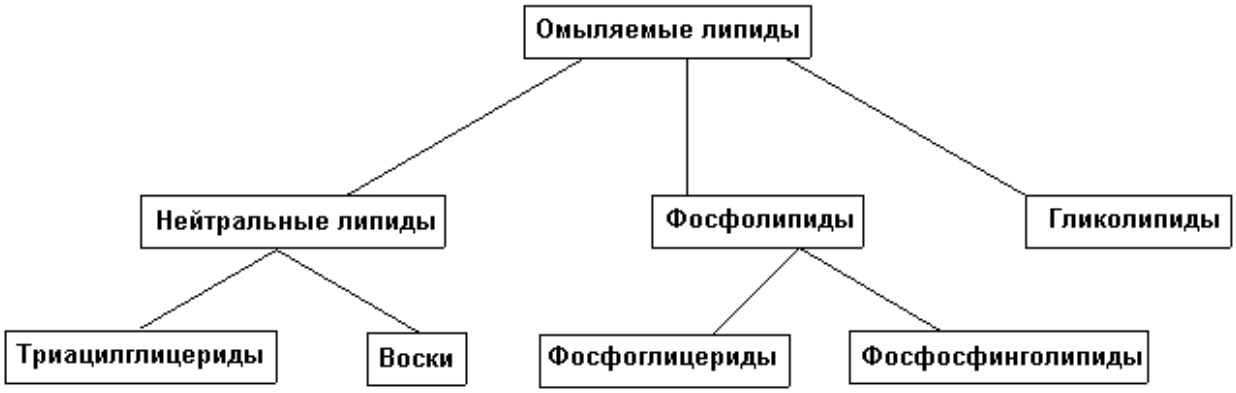


сфингозин

Сфингозин содержит два хиральных атома углерода в положениях 2 и 3, а также кратную связь и, следовательно, имеет 8 стереоизомеров. Природный сфингозин имеет *транс*-конфигурацию двойной связи и D-конфигурации хиральных центров.

В соответствии с их химическим строением и биологическими функциями различают три основные группы омыляемых липидов: *нейтральные липиды, фосфолипиды* и *гликолипиды.*

Классификация омыляемых липидов



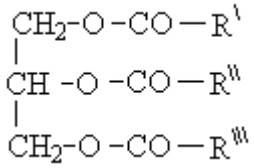
Нейтральные липиды

Нейтральные липиды представляют собой сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов (высших одноатомных, глицерина, холестерина и др). Наиболее важными из них являются *триацилглицериды* и *воски.*

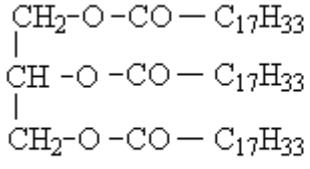
Триацилглицериды

Триацилглицериды – это сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот.

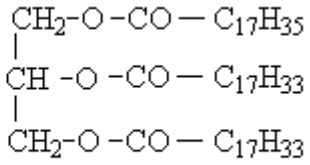
Общая формула:



Простые триацилглицериды содержат остатки одинаковых, смешанные – разных жирных кислот. Названия триацилглицеридов строятся на основе названий ацильных остатков, входящих в их состав жирных кислот.

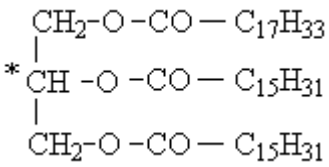


триолеиноилглицерин

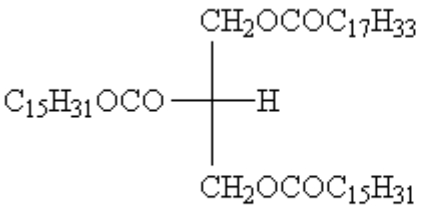


дистеариоил -2-олеиноилглицерин

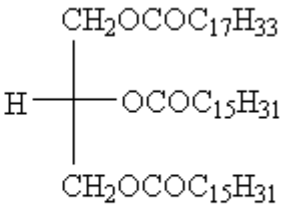
Смешанные триацилглицериды могут содержать хиральный атом углерода в положении 2 и иметь энантиомеры, например:



Для их обозначения используется стереоспецифическая нумерация (sn). Если в проекции Фишера группа ОН (или ее производное) при C_2находятся слева, то атому С над ней присваивается номер 1, а под ней – номер 3 и наоборот, например:



1-олеиноилдипальмитоил- sn-глицерин

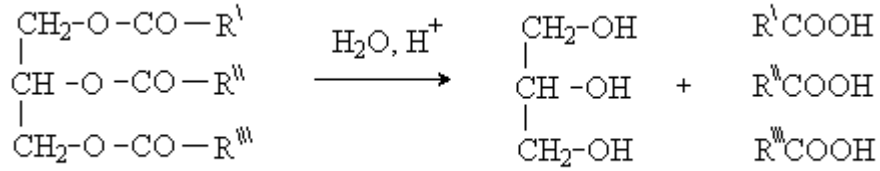


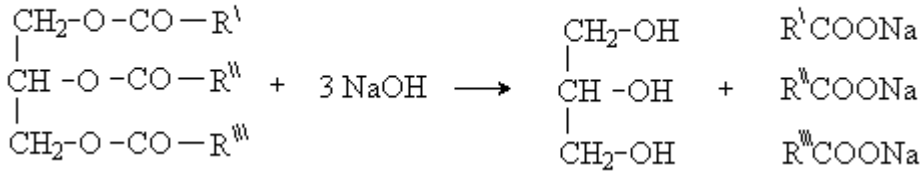
3-олеиноилдипальмитоил- sn-глицер

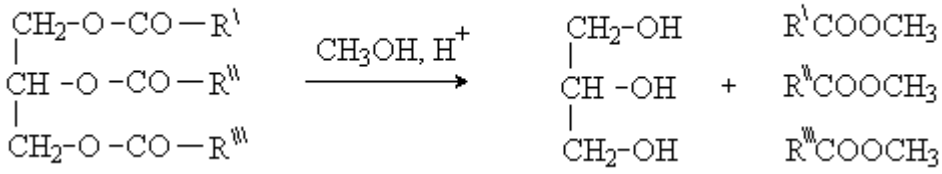
Триацилглицериды – малополярные, не растворимые в воде вещества, так как их молекулы не содержат сильнополярных или заряженных групп.

Триацилглицериды, содержащие преимущественно остатки ненасыщенных кислот, при обычных условиях являются жидкостями, насыщенных кислот – твердыми веществами. Они входят в состав животных жиров и растительных масел, которые представляют собой смеси триацилглицеридов. Животные жиры содержат в основном триацилглицериды с остатками насыщенных кислот и поэтому имеют твердую консистенцию. Растительные масла включают в основном остатки ненасыщенных кислот и являются жидкостями. Основная биологическая функция триацилглицеридов – запасные вещества животных и растений.

Химические свойства триацилглицеридов определяются наличием сложноэфирной связи и ненасыщенностью. Как сложные эфиры триацилглицериды гидролизуются под действием кислот и щелочей, а также вступают в реакцию переэтерификации.





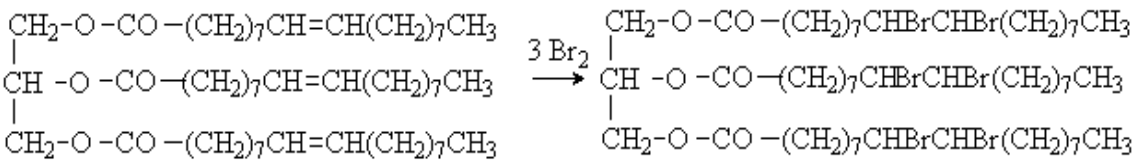


При щелочном гидролизе (омылении) жиров образуются соли жирных кислот (мыла). Их молекулы дифильны (содержат полярную “голову” и неполярный “хвост”), что обуславливает их повехностно-активные свойства и моющее действие.

По реакции переэтерификации получают смеси сложных эфиров жирных кислот, которые в отличие от самих кислот легко летучи и могут быть

разделены путем перегонки или газожидкостной хроматографии. Далее путем гидролиза их превращают в индивидуальные карбоновые кислоты или используют в виде эфиров, например, в качестве лекарственных препаратов, восполняющих недостаток незаменимых жирных кислот в организме (лекарственный препарат *линетол*).

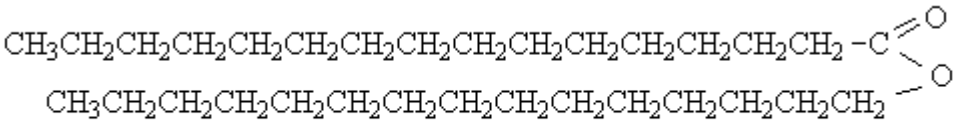
Триацилглицериды, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот, вступают в реакции присоединения по двойной связи.



Реакция присоединения галогенов используется для определения содержания остатков ненасыщенных кислот в жирах. Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит *иодное число* – количество иода (в г), которое могут поглотить 100 г жира. У животных жиров иодное число меньше 70, у растительных масел больше 70.

Важным промышленным процессом является гидрогенизация жиров – каталитическое гидрирование растительных масел, в результате которого водород насыщает двойные связи, и жидкие масла превращаются в твердые жиры (маргарин). В процессе гидрогенизации происходит также изомеризация – перемещение двойных связей (при этом из полиненасыщенных кислот образуются кислоты с реакционноспособными, в том числе и в реакциях окисления, сопряженными двойными связями) и изменение их стереохимической конфигурации (*цис* в *транс*), а также частичное расщепление сложноэфирных связей. Существует мнение, что при этом образуются вещества небезопасные для организма. Наибольшей пищевой ценностью обладают растительные масла, которые наряду с незаменимыми жирными кислотами содержат необходимые для организма фосфолипиды, витамины, полезные фитостерины (предшественники витамина D) и практически не содержат холестерин.

Воски – это сложные эфиры жирных кислот и высших одноатомных спиртов ($C_{12} – C_{46}$). Воски входят в состав защитного покрытия листьев растений и кожи человека и животных. Они придают поверхности характерный блеск и водоотталкивающие свойства, что важно для сохранения воды внутри организма и создания барьера между организмом и окружающей средой.



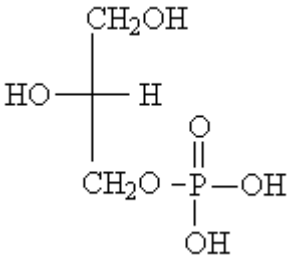
Цетилпальмиат (основной компонент спермацетового масла, извлекаемого из головы кашалотов)

Фосфолипиды

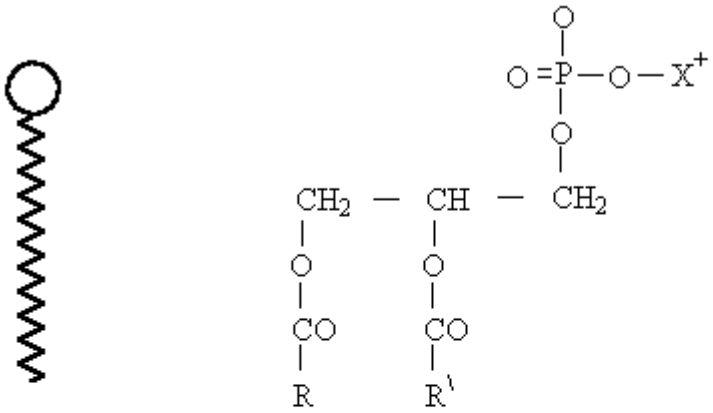
Фосфолипиды – общее название липидов, содержащих остаток фосфорной кислоты. Фосфолипиды – основные липидные компоненты клеточных мембран.

Фосфоглицериды

Основные структурные компоненты, составляющие молекулы фосфоглицеридов, – это глицерин, жирные кислоты, фосфорная кислота, аминоспирты (этаноламин или холин) или аминокислота серин. Их рассматривают как производные L-глицеро-3-фосфата



в котором спиртовые группы этерифицированы жирными кислотами, а остаток фосфорной кислоты образует сложноэфирную связь с аминоспиртом. Общая формула фосфоглицеридов:



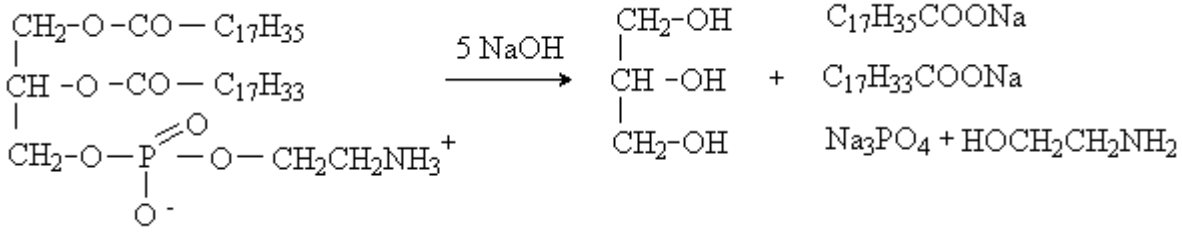
где RCO - остаток насыщенной кислоты;
R\CO - остаток ненасыщенной кислоты;

X = - $CH_2 - CH_2 - NH_3^+$ - фосфатидилэтаноламины;

- $CH_2 - CH_2 - N(CH_3)_3$ - фосфатидилхолины;

- $CH_2 - CH(NH_3^+) - COO^-$ - фосфатидилсерины

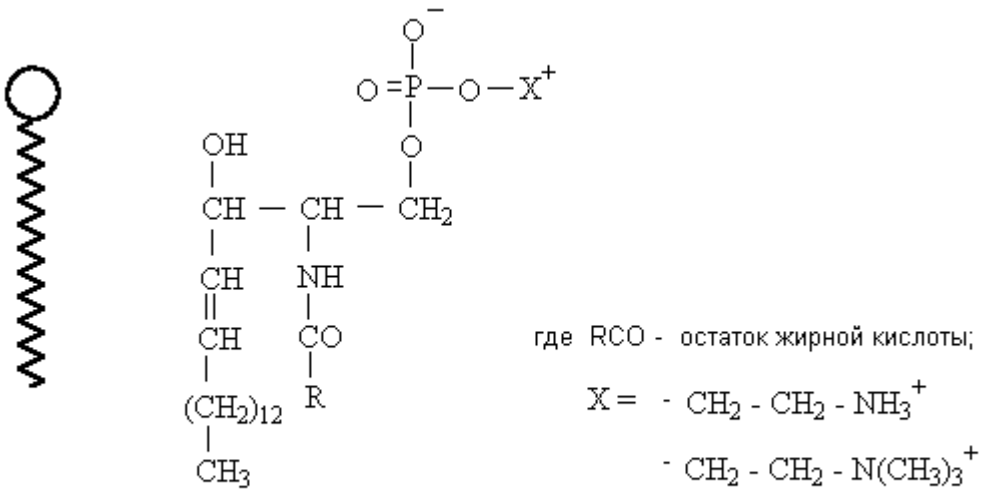
При нагревании в кислой и щелочной средах фосфоглицериды гидролизуются, распадаясь на основные структурные компоненты.



Фосфосфинголипиды

Основные структурные компоненты молекул фосфосфинголипидов – сфингозин, жирные кислоты, фосфорная кислота, аминоспирты этаноламин или холин.

Общая формула:

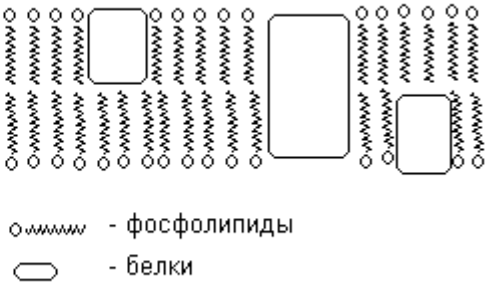


Молекулы фосфолипидов *дифильны*. Они содержат полярную гидрофильную “голову” и неполярный гидрофобный “хвост”. В водной среде они способны образовывать сферические мицеллы – *липосомы*, которые можно рассматривать как модель клеточных мембран.

Фосфолипиды – основные структурные компоненты клеточных мембран. Согласно *жидкостно-мозаичной* модели клеточные мембраны рассматриваются как липидные бислои. В таком бислое углеводородные радикалы фосфолипидов за счет гидрофобных взаимодействий находятся внутри, а полярные группы липидов располагаются на внешней поверхности бислоя. В жидкий липидный бислой встроены молекулы белков.



Строение липосомы

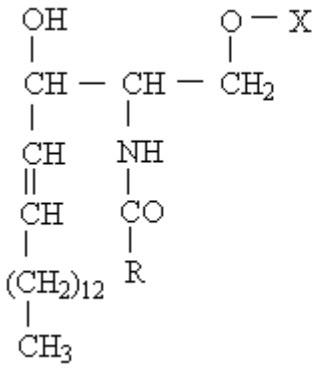


Строение клеточной мембраны

Гликолипиды

Гликолипиды содержат углеводные остатки и не содержат фосфорной кислоты. Наиболее важными из них являются *гликосфинголипиды*. Основные

структурные компоненты гликосфинголипидов: сфингозин, жирная кислота, моно- или олигосахсрид. Общая формула:



где RCO - остаток жирной кислоты;

X - остаток моно- или олигосахаридов

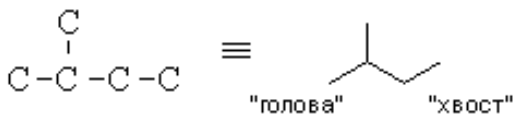
Типичные представители гликосфинголипидов – *цереброзиды* и *ганглиозиды*.

Цереброзиды содержат остатки D-галактозы или D-глюкозы, которые связаны с ОН группой сфингозина b -гликозидной связью. Цереброзиды входят в состав мембран нервных клеток.

Ганглиозиды содержат остатки сложных олигосахаридов, способных нести отрицательный заряд за счет присутствия в них остатков сиаловых кислот. Ганглиозиды выделены из серого вещества мозга. Они образуют рецепторные участки на поверхности клеточных мембран.

3. Неомыляемые липиды

К неомыляемым относят липиды, которые не являются производными жирных кислот и не способны к гидролизу. Под этим названием имеют в виду огромное число разных по химическому строению и биологическим функциям природных соединений, которые объединяет сходство в строении углеродного скелета. Углеродный остов их молекул простроен из пятиуглеродных изопентановых фрагментов, соединенных по типу “голова к хвосту”.



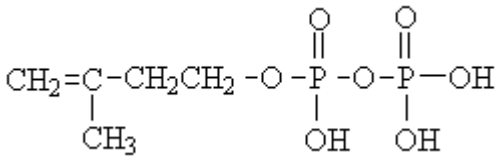
Изопентановый фрагмент



Фрагмент структуры изопреноида

По строению скелета и ненасыщенности их можно рассматривать как олигомеры диенового углеводорода изопрена. Отсюда происходит другое их

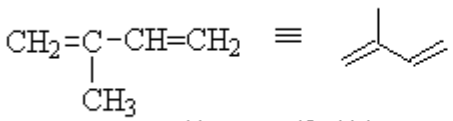
название – *изопреноиды*. Сходство в строении объясняется общими путями биосинтеза изопреноидов. Они образуются в живых организмах ферментативным путем из уксусной кислоты. Ключевым промежуточным соединением, из пятиуглеродных фрагментов которого строится углеродный скелет изопреноидов, является изопентенилфосфат:



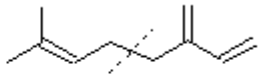
Известны две основные группы изопреноидов: *терпены* и *стероиды*.

Терпены

Терпенами называют углеводороды состава $(C_5H_8)_n$, где ni 2, которые формально можно рассматривать как продукты олигомеризации изопрена (хотя в действительности они образуются другим путем):



Изопрен (C_5H_8)

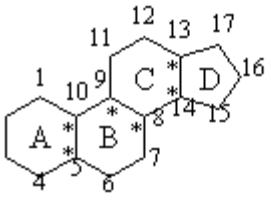


Мирцен ($C_{10}H_{16}$)

Кислородсодержащие производные терпенов называют *терпеноидами*. Терпены и терпеноиды имеют в основном растительное происхождение. Это эфирные масла растений, смолы хвойных деревьев и каучуконосов, растительные пигменты, жирорастворимые витамины.

Стероиды

Стероиды – природные биологически активные соединения, основу структуры которых составляет углеводород *стеран*. Как и терпены стероиды относятся к изопреноидам и связаны с ними общими путями биосинтеза.



стеран

Большинство стероидов имеют метильные группы в положениях 10 и 13, а также заместитель в положении 17, содержащий до 10 атомов С. В зависимости от величины заместителя в положении 17 различают три основные группы стероидов: *стерины, желчные кислоты* и *стероидные гормоны*.

4. Биологические функции липидов

В организме липиды выполняют разнообразные функции:

1. *Структурная.* Сложные липиды и холестерин амфифильны, они образуют все клеточные мембраны; фосфолипиды выстилают поверхность альвеол, образуют оболочку липопротеинов. Сфингомиелины, плазмалогены, гликолипиды образуют миелиновые оболочки и другие мембраны нервных тканей.

2. *Энергетическая.* В организме до 33% всей энергии АТФ образуется за счет окисления липидов;

3. *Антиоксидантная.* Витамины А, Д, Е, К препятсвуют СРО;

4. *Запасающая.* Триацилглицериды являются формой хранения жирных кислот;

5. *Защитная.* Триацилглицериды, в составе жировой ткани, обеспечивают теплоизоляционную и механическую защиту тканей. Воска образуют защитную смазку на коже человека;

6. *Регуляторная.* Фосфотидилинозитолы являются внутриклеточными посредниками в действии гормонов (инозитолтрифосфатная система). Из полиненасыщенных жирных кислот образуютсяэйкозаноиды (лейкотриены, тромбоксаны, простагландины), вещества, регулирующие иммуногенез, гемостаз, неспецифическую резистентность организма, воспалительные, аллергические, пролиферативные реакции. Из холестерина образуются стероидные гормоны: половые и кортикоиды, синтезируется витамин Д, желчные кислоты;

7. *Пищеварительная.* Желчные кислоты, фосфолипиды, холестерин обеспечивают эмульгирование и всасывание липидов;

8. *Информационная.* Ганглиозиды обеспечивают межклеточные контакты.

Контрольные вопросы:

1. Что такое липиды?
2. Каковы основные свойства липидов?
3. Основные функции липидов?
4. Чем отличаются насыщенные и ненасыщенные жиры?

Рекомендуемая литература:

1. Комов, В. П. Биохимия: учебник для вузов / В. П. Комов, В. Н. Шведова; под общей редакцией В. П. Комова. — 4-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 684 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-13939-6. — Текст: электронный. — URL: https://urait.ru/bcode/588486

2. Биохимия: учебное пособие / Ф.Н. Гильмиярова [и др.]. — Москва : Ай Пи Ар Медиа, 2025. — 418 с. — ISBN 978-5-4497-4113-4. — Текст: электронный. — URL: https://www.iprbookshop.ru/148306.html

3. Динамическая биохимия: практикум / составитель В. А. Гордеева. — Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2024. — 84 с. — ISBN 978-5-4497-2876-0. — Текст : электронный. — URL: https://www.iprbookshop.ru/138436.html