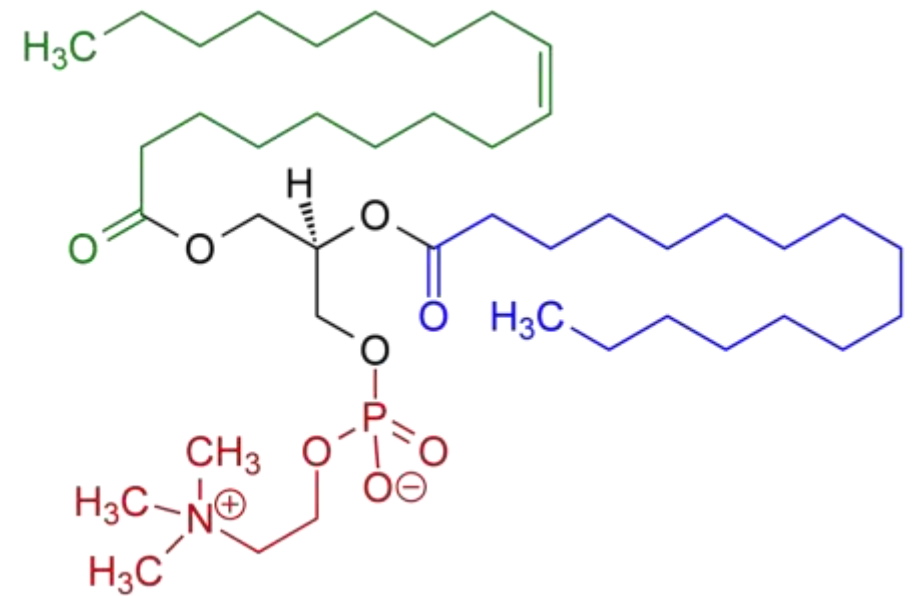
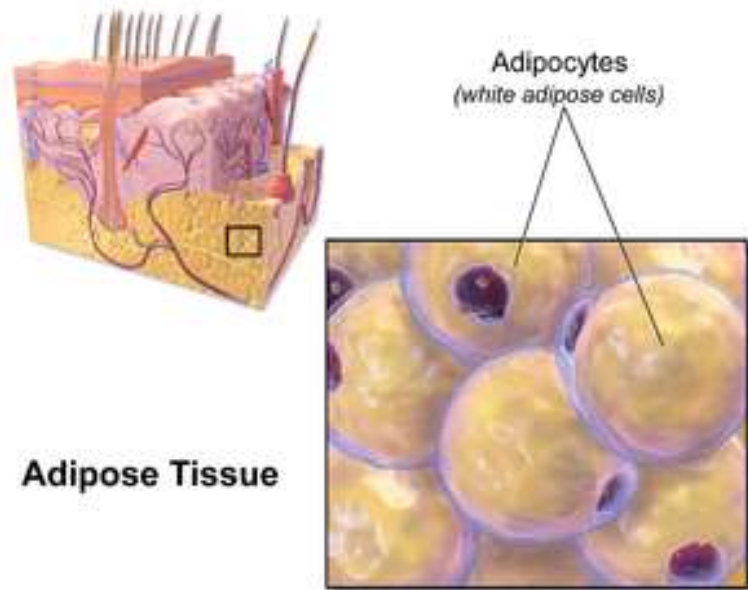


Хімія ВЖК.
Ліпіди.
Будова складних ліпідів.



План лекції

- Вищі жирні кислоти (ВЖК)
- Біологічна роль ліпідів
- Будова простих ліпідів
- Класифікація та будова складних ліпідів
- Гідроліз ліпідів, біологічне значення
- Будова та біологічна роль холестеролу

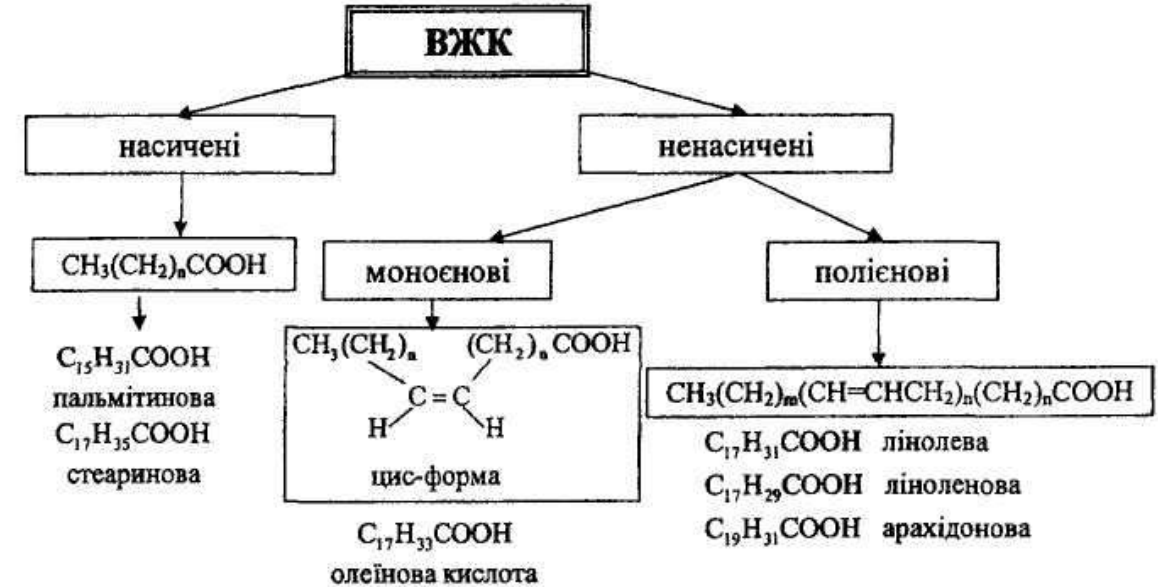
Вищі жирні кислоти

Жирні кислоти – це карбонові кислоти, що складаються з 4-24 атомів вуглецю, мають карбоксильну групу та вуглеводневий «хвіст».

Вищі жирні кислоти – це карбонові кислоти які мають в своєму складі 16-24 атомів карбону.

Приклади найпоширеніших природних насичених, моноєнових і полієнових жирних кислот

Кодове позначення	Структура	Систематична назва	Тривіальна назва
Насичені кислоти, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$			
$\text{C}_{12:0}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	н-додеканова	Лауринова
$\text{C}_{14:0}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	н-тетрадеканова	Міристинова
$\text{C}_{16:0}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	н-гексадеканова	Пальмітинова
$\text{C}_{18:0}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	н-октадеканова	Стеаринова
$\text{C}_{20:0}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	н-ейкозанова	Арахінова
$\text{C}_{22:0}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	н-докозанова	Бегенова
$\text{C}_{24:0}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	н-тетракозанова	Лігноцерінова
Моноєнові кислоти, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$			
$\text{C}_{14:1}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	цис-тетрадецен-9-ова	Міристолейнова
$\text{C}_{16:1}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	цис-гексадецен-9-ова	Пальмітолейнова
$\text{C}_{18:1}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	цис-октадецен-9-ова	Олеїнова
$\text{C}_{18:1}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	цис-октадецен-11-ова	Вакценова
$\text{C}_{18:1}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	транс-октадецен-11-ова	транс-Вакценова
$\text{C}_{18:1}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	цис-октадецен-6-ова	Петроселінова
$\text{C}_{22:1}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	цис-докозен-13-ова	Ерукова
Полієнові кислоти, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_k\text{COOH}$			
$\text{C}_{18:2}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	цис-цис-октадекадієн-9,12-ова	Лінолева
$\text{C}_{18:3}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	цис-цис-цис-октадекатрієн-9,12-ова	Ліноленова
$\text{C}_{20:3}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	цис-цис-цис-ейкозатрієн-8,11,14-ова	Дигомо-γ-ліноленова
$\text{C}_{20:4}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	цис-цис-цис-цис-ейкозатетраєн-5,8,11,14-ова	Арахідонова



Вищі жирні кислоти

НАСИЧЕНІ ВЖК

Пальмітинова кислота



Стеаринова кислота



Головна біологічна роль насичених ВЖК – енергетична.

При повному окисненні пальмітинової кислоти у клітині утворюється 131 АТФ, стеаринової кислоти – 147 АТФ.

НЕНАСИЧЕНІ ВЖК

- Мононенасичені (моноєнові) ВЖК:

Олеїнова кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$

- Поліненасичені (полієнові) ВЖК:

лінолева $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (ω -6, 18:2 Δ 9,12)

ліноленова $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (ω -3, 18:3 Δ 9,12,15)

арахідонова $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (ω -6,20:4 Δ 5,8,11,14)

Найбільша частка 60% жирнокислотного складу ліпідів людини припадає на олеїнову кислоту.

Ненасичені ВЖК здебільшого виконують структурну функцію, так як є обов'язковими компонентами складних ліпідів.

Полієнові ВЖК лінолева та ліноленова кислоти відносяться до незамінних речовин, так як вони не синтезуються в організмі та відносяться до вітаміну F.

Арахідонова (ейкозатетраєнова, ϵ ікосі – грецьк. 20) кислота є попередником біосинтезу тканинних гормонів ейкозаноїдів, до яких відносяться: простагландини, простацикліни, тромбоксани, лейкотрієни.

НЕЗАМІННІ ПОЛІЕНАСИЧЕНІ ВЖК

- Класифікація ВЖК за розташуванням першого подвійного зв'язку від кінцевої (-CH₃) метильної групи вуглеводневого ланцюга

- ω-6**

лінолева **C17H31COOH** (ω-6, 18:2 Δ 9,12)

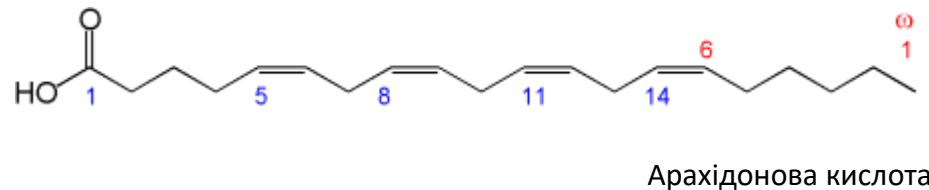
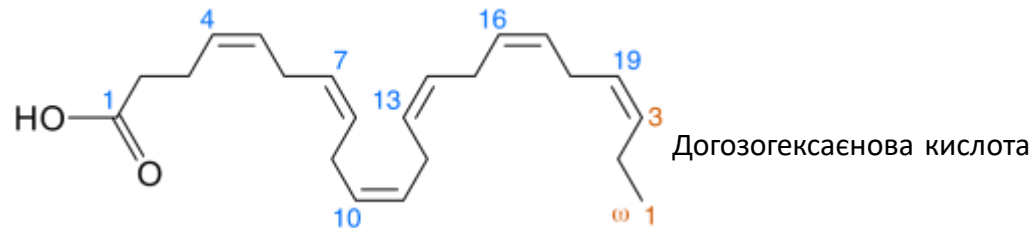
арахідонова **C19H31COOH** (ω-6, 20:4 Δ 5,8,11,14)

- ω-3**

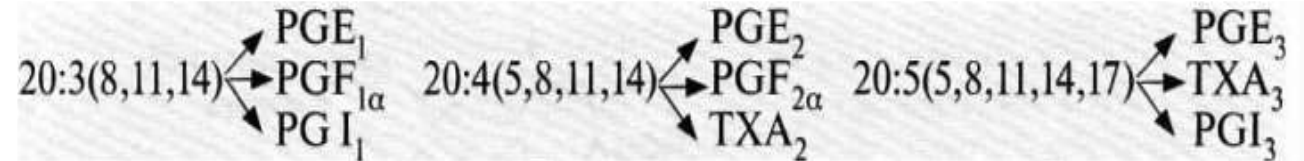
ліноленова **C17H29COOH** (ω-3, 18:3 Δ 9,12,15)

ейкозапентаєнова **C19H29COOH** (ω-3, 20:5 Δ 5,8,11,14,17)

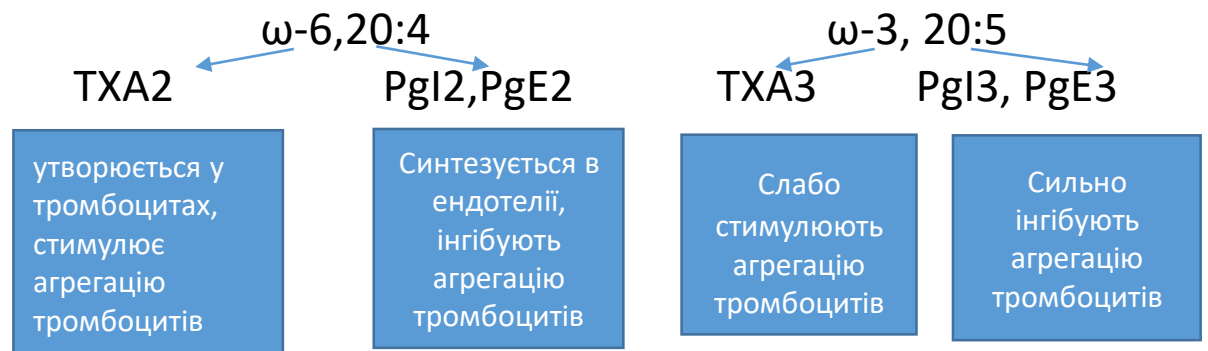
догозогексаєнова **C21H31COOH** (ω-3, 22:6 Δ 4,7,10,13,16, 19)



Залежно від вихідної жирної кислоти ω-3 або ω-6 синтезовані ейкозаноїди мають різну структуру і біологічну дію на організм, часто прямо пропорційну.



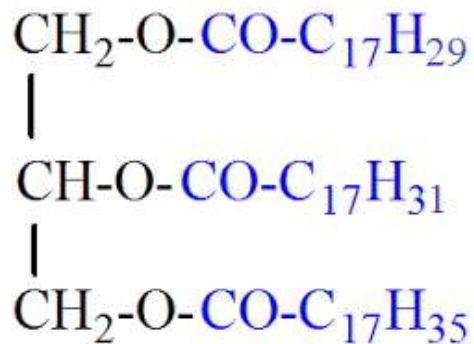
Ейкозаноїди, утворені з ω-3 ВЖК, а саме з ейкозапентаєнаної кислоти, мають більш виражену протизапальну, протиалергійну дію, розріджують кров і запобігають утворенню тромбів, поліпшують кровообіг, розширюють кровоносні судини та знижують артеріальний тиск. Навпаки, ейкозаноїди, синтезовані з арахідонової кислоти (ω-6), сприяють розвитку запалення, алергії, злипанню тромбоцитів і утворенню тромбів, звужують судини. Клінічними та експериментальними дослідженнями доведено, що дефіцит поліненасичених жирних кислот (особливо ω-3) формує високий потенціал запалення, тромбоутворення та алергії. Тому дуже важливим є збільшення у складі харчового раціону таких продуктів, які забезпечать необхідний для фізіологічних потреб організму баланс есенціальних ВЖК ω-6 та ω-3 з перевагою ω-3.



Структурна класифікація ліпідів (*Lipos* – жир, грецьк.)

- **ПРОСТІ ЛІПІДИ** людини – це естери спирту гліцеролу та вищих жирних кислот. Вони є основними компонентами жирового депо людини.

До них відносяться **триацилгліцероли ТАГ** (жири, нейтральний жир, тригліцероли). ТАГ, в яких усі ВЖК однакові, називаються простими-моноацидними: тристеароїлгліцерол (тристеарин), трипальметоїлгліцерол (трипальмітин). ТАГ до складу яких входять різні ВЖК – це змішані жири - гетероацидні, наприклад: стеаропальмітоолеїн, дистеаропальмітин.



Ліноленолінолостеарин

- **СКЛАДНІ ЛІПІДИ** людини – це естери вищих жирних кислот та спирту гліцеролу або сфінгозину, і на відміну від простих ліпідів, мають у своїй структурі ряд інших компонентів (залишок фосфатної або сульфатної кислот, холіну, коламіну, інозитулу, серину, моносахаридів та інш.).

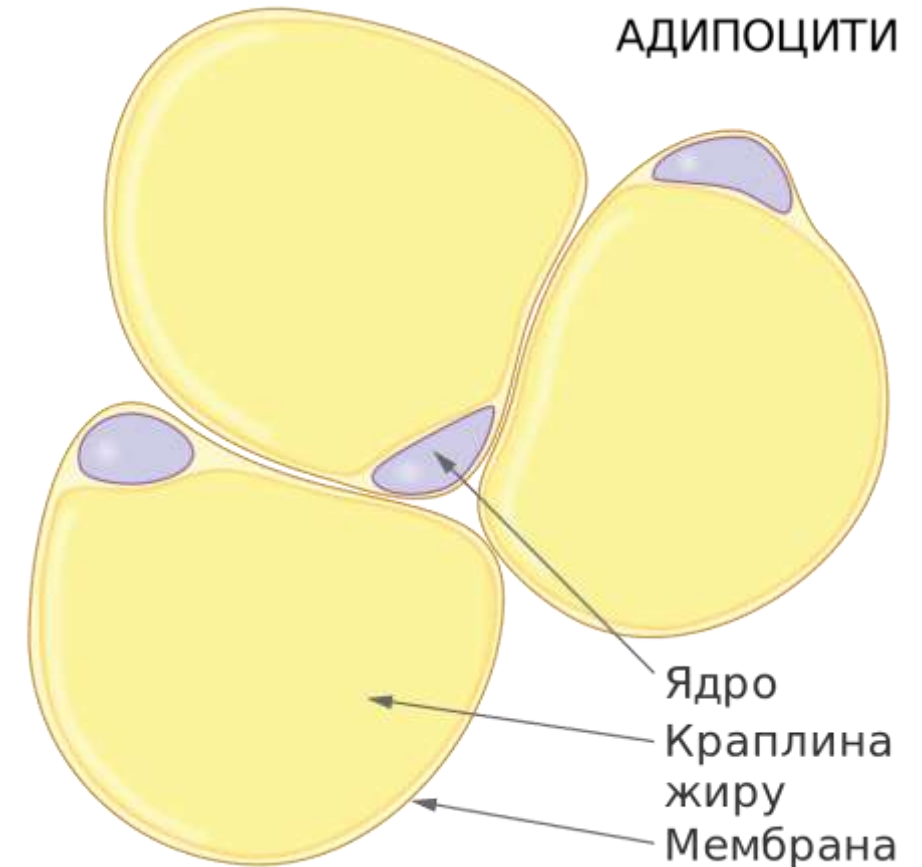


ЛІПІДИ

Добова потреба ліпідів у людини – 60-80 г. з них 25% - ліпіди рослинного походження, як головне джерело незамінних поліненасичених ВЖК: лінолевої, ліноленової. Ліпіди відіграють подвійну біологічну роль – енергетичну та пластичну.

Біологічна роль ліпідів:

- резервно-енергетична (виконують прості ліпіди ТАГ- резерв ВЖК)
- структурна (реалізують складні ліпіди) (див. слайд 9)
- регуляторна (гормони ліпідної природи: з холестеролу синтезуються стероїдні гормони, з арахідонової ВЖК синтезуються тканинні гормони-ейкозаноїди).

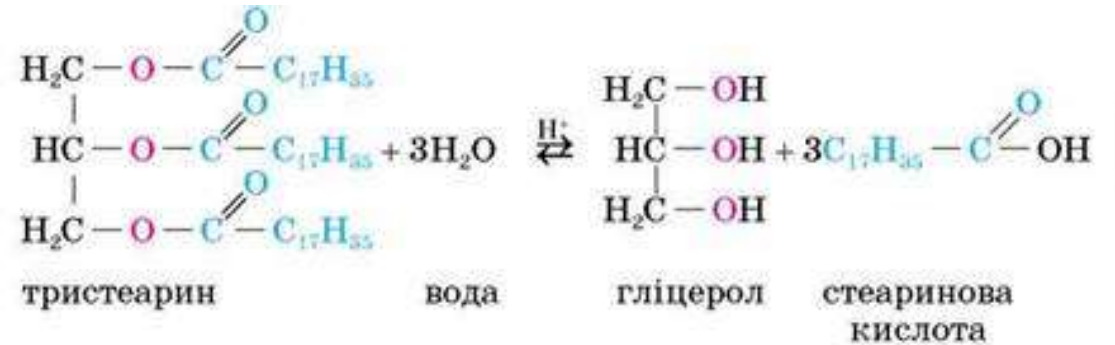


Нейтральний гідроліз ТАГ (ліполіз)

Жирове депо людини: гіподерма (підшкірна жирова клітковина) та вісцеральний компартмент жиру (сальники, брижі, ретроперитонеальний простір та ін.). Адипоцити здатні накопичувати ТАГ у кількості до 80% об'єму клітини та за кількості кілокалорій (140 000 ккал) теоретично можуть забезпечити голодування до 40 діб. ТАГ – резерв енергетичних субстратів ВЖК, які не можуть накопичуватися в клітині у вільному вигляді за рахунок детергентних властивостей ($C_{17}H_{35}COONa$ – мило).

Внутрішньоклітинний ліполіз – процес вивільнення з жирового депо (адипоцитів) ВЖК та гліцеролу внаслідок гідролізу ТАГ під дією ферментів-ліпаз.

ВЖК є енергетичними субстратами для клітин багатьох тканин, окрім головного мозку та еритроцитів. Після надходження у кров ВЖК транспортуються у зв'язаній з альбумінами формі.



Головна біологічна роль ліполізу - збільшення вмісту в плазмі крові вільних ВЖК, які є субстратами енергозабезпечення клітин.

Ліполіз активується під час:

- голодування
- тривалого фізичного навантаження
- стрес-синдрому
- зменшення температури навколишнього середовища

Лужний гідроліз триацилгліцеролів

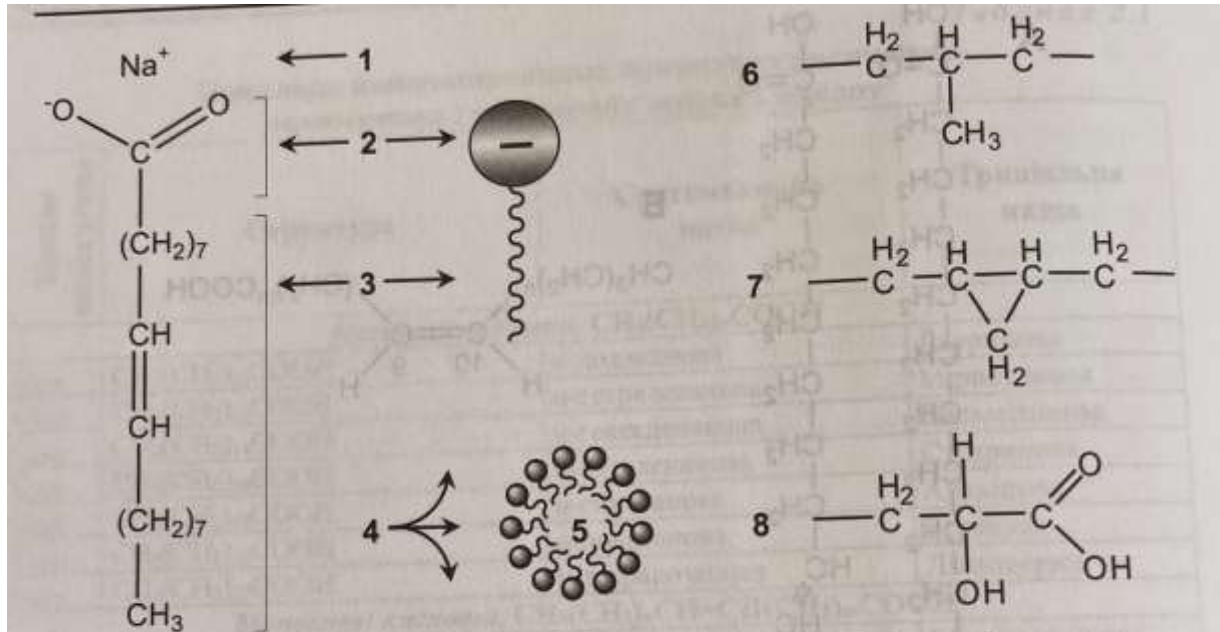
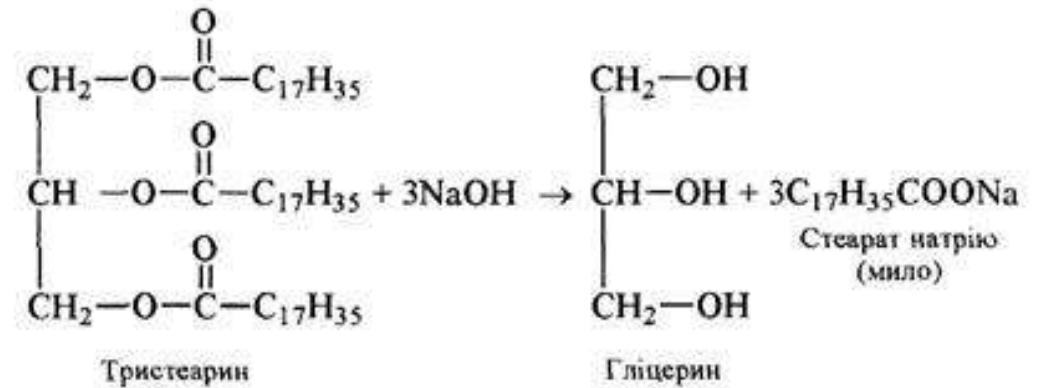


Рис. 2.13. Утворення міцели мила (олеат Na) у воді.

Число позитивних зарядів (Na^+) у водній фазі дорівнює кількості негативно заряджених COO^- -груп. Тому розчин нейтральний.
 1 – катіон; 2 – полярна голівка жирної кислоти (аніон); 3 – неполярний хвіст кислоти; 4 – водна фаза; 5 – міцела; 6, 7, 8 – фрагменти туберкулостеаринової, лактобацилової та 2-гідроксистеаринової кислот відповідно

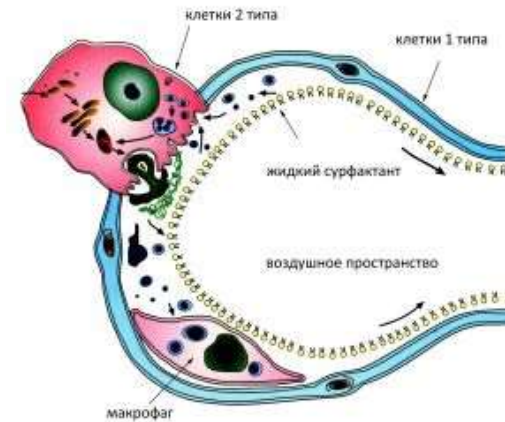
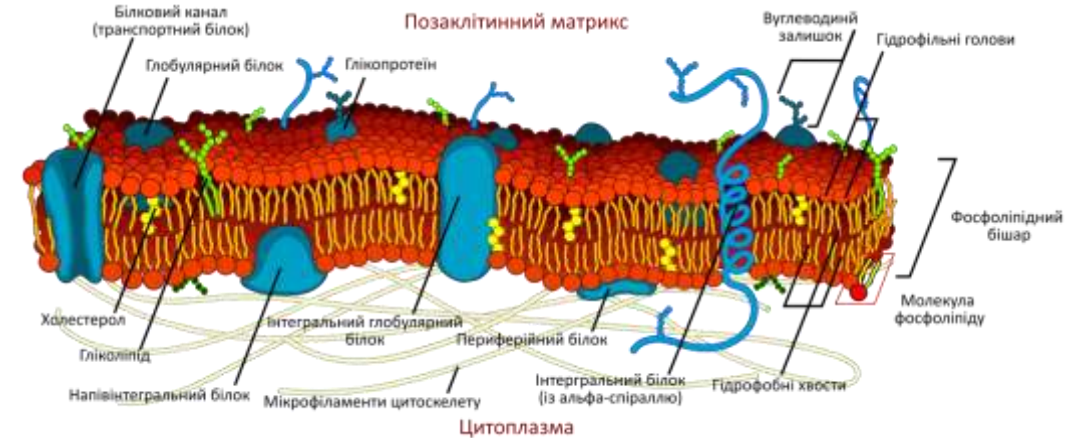


Біологічна роль складних ліпідів

Складні ліпіди – це ліпіди, до складу яких, окрім спирту (гліцеролу, сфінгозину) та ВЖК, входять інші сполуки: фосфат, монози, холін, коламін, інозитол та інші.

Складні ліпіди виконують наступні функції:

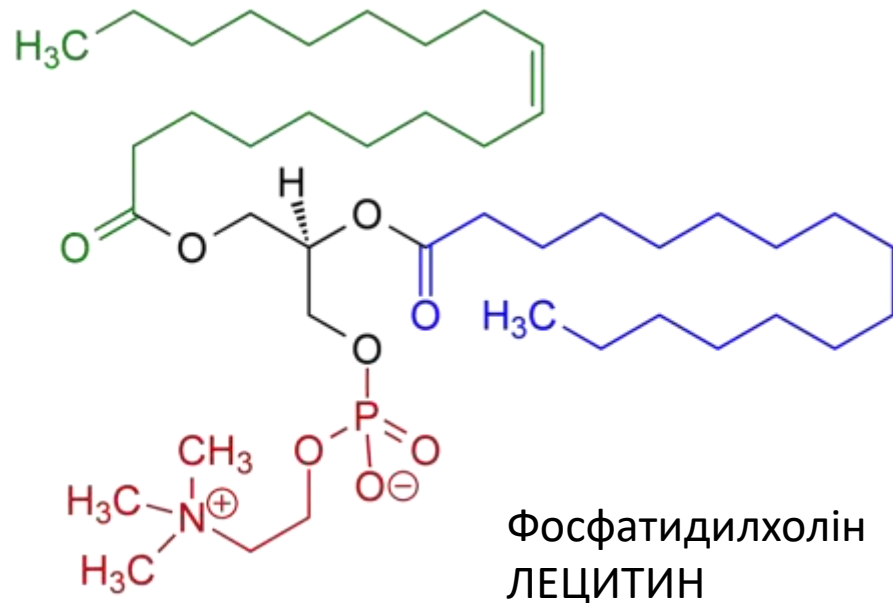
- структурну функцію - компоненти клітинної мембрани, органел клітини
- діелектрики (електроізоляційна) - складові мієліну аксонів
- гліколіпіди фіксують рецептор на мембрані клітин, приймають участь у міжклітинній взаємодії, є детермінантами груп крові (система ABO)
- входять до складу сурфактанту легень (дипальметоїлфосфотидилхолін). Дефіцит сурфактанту – розвиток респіраторного дистрес-синдрому у передчасно новонароджених.
- приймають участь у транспорті ліпідів по крові, формуючі ліпопротеїни всіх класів
- джерело незамінних ВЖК для синтезу тканинних гормонів ейкозаноїдів
- фосфатидилінозитол мембрани клітини є джерелом вивільнення вторинних посередників (месенджерів) непроникних у клітину-мішень гормонів - DAG та інозитол-3-фосфату
- всі глікосфінголіпіди володіють властивостями органо- та тканинспецифічних гаптенів, що приймають участь у імунологічному контролі росту клітин
- кардіоліпін (дифосфатидилгліцерол) – специфічний ліпід мітохондрій який бере участь у забезпеченні окислювального фосфорилування. Вперше був виділений із серцевого м'язу великої рогатої худоби (звідси і назва).



Класи складних ліпідів

Фосфоліпіди

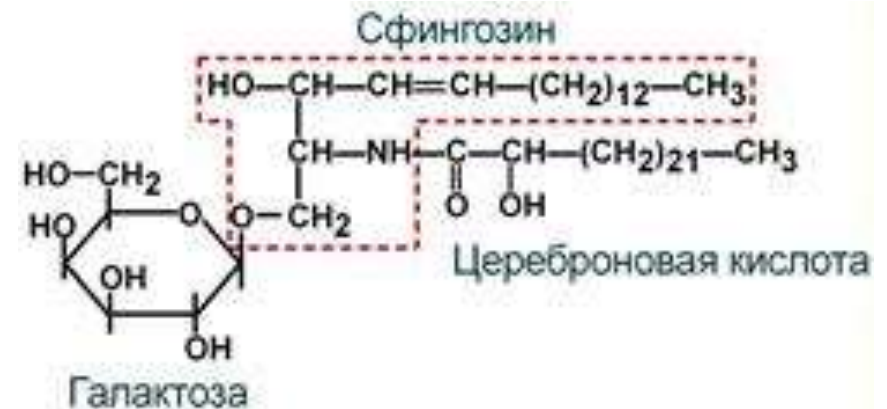
- гліцeroфосфоліпіди
- сфінгофосфоліпіди (найбільш поширені – сфінгомієліни)



Гліколіпіди

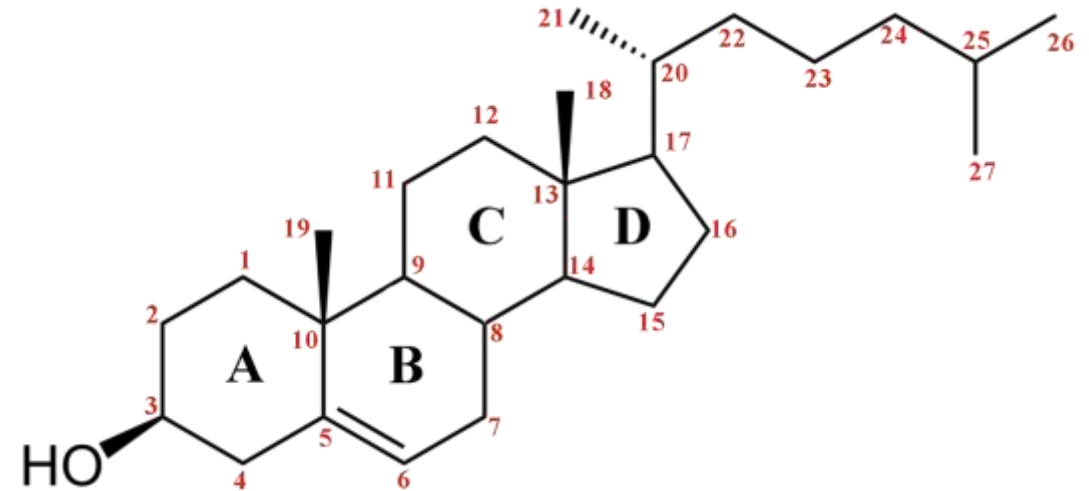
До гліколіпідів відносять ліпіди, у яких ліпідна частина молекули ковалентно зв'язана з вуглеводною частиною.

- глікозилгліцeroли
- глікосфінголіпіди

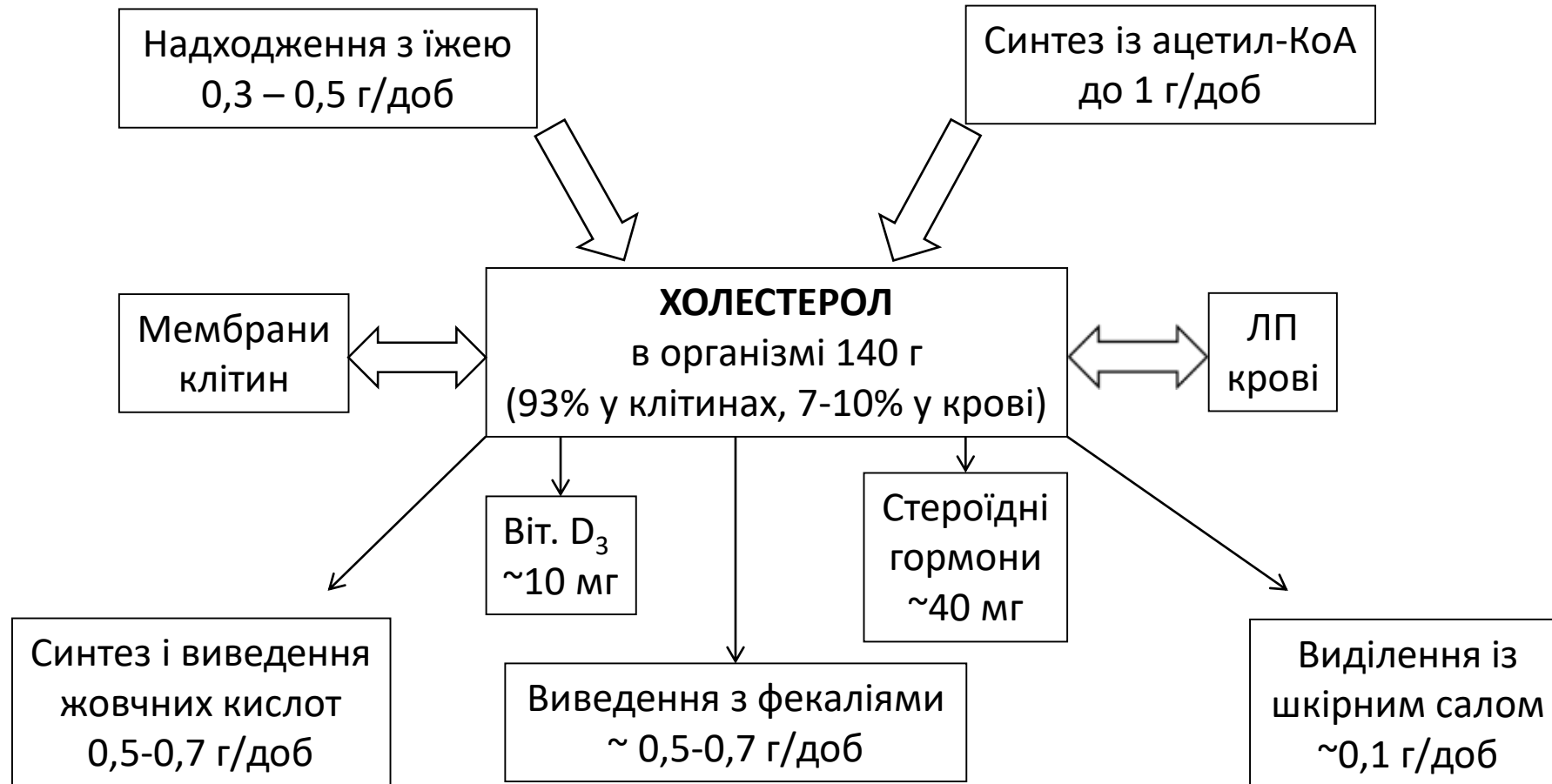


Біологічна роль холестеролу

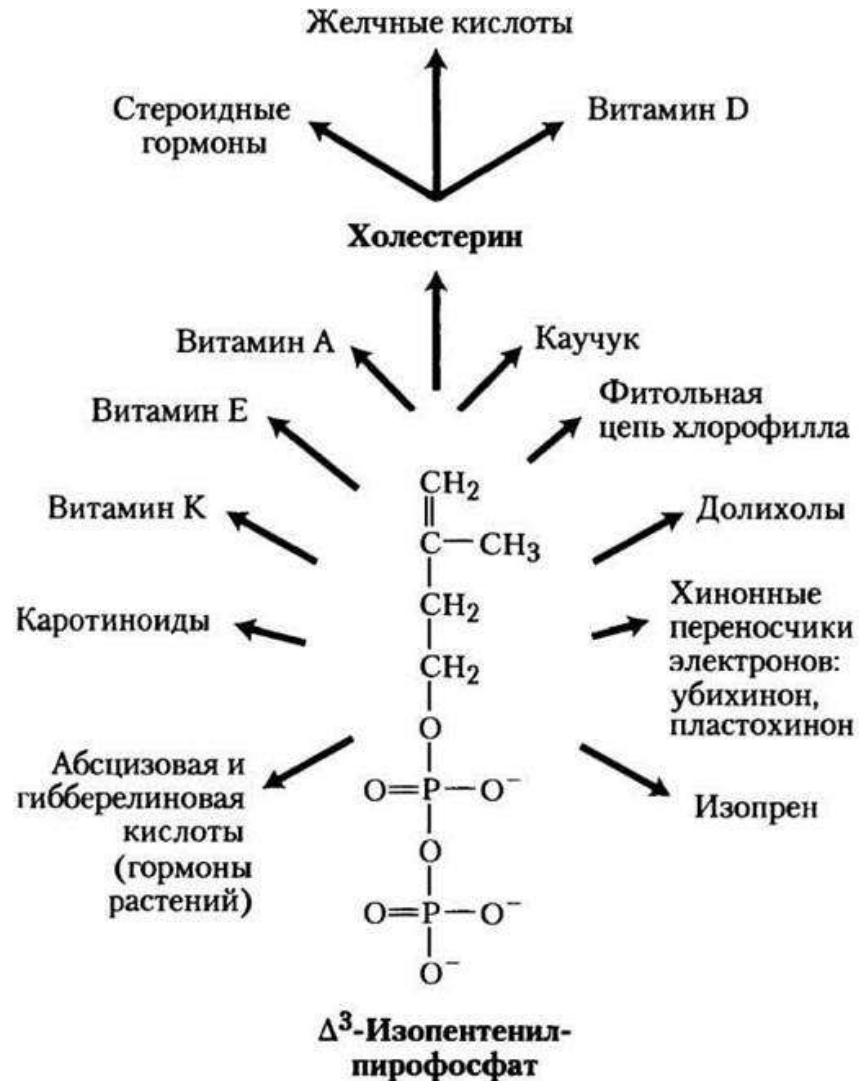
- Структурна. Входить до складу мембран клітин (10-15%) та впливає на регіонарну плинність, надає мембранам жорсткості, що впливає на активність мембранних ферментів.
- Мієлін містить до 20% холестеролу, що разом з іншими складними ліпідами виконує електроізоляційну функцію
- Холестерол є субстратом синтезу стероїдних гормонів (кортикостероїдів, андрогенів, естрогенів)
- В шкірі під дією ультрафіолетового опромінення з холестеролу утворюється 7-дегідрохолестерол, з якого синтезується холекальциферол (вітамін Д₃)
- В печінці холестерол є субстратом для біосинтезу жовчних кислот, що необхідні для перетравлення ліпідів, виконуючи роль емульгаторів ліпідів, активаторів панкреатичних ліпаз та сприяють всмоктуванню продуктів гідролізу ліпідів ентероцитами. **Утворення первинних жовчних кислот – це головних шлях розпаду холестеролу.**



Фонд холестеролу в організмі



Утворення речовин з активного ізопентенілу (проміжний метаболіт синтезу холестеролу) у різних організмів та рослин



Література

1. Біологічна і біоорганічна хімія: підручник. У 2 т. Т.1 Молекулярна організація живого. Метаболізм. Біоенергетика /Л.І.Остапченко, В.К. Рибальченко.- К.:ВПЦ «Київський університет», 2014.-1044с.
2. Біологічна і біоорганічна хімія: у 2 кн.: підручник. Кн. 1 Біоорганічна хімія / [Зіменковський Б.С., Музиченко В.А., Ніженковська І.В. та ін.]; за ред. Б.С. Зіменковського – К.: ВСВ «Медицина», 2014. – 272 с.
3. Біологічна і біоорганічна хімія: у 2 кн.: підручник. Кн. 2 Біологічна хімія / [Губський Ю.І., Ніженковська І.В., Корда М.М. та ін.]; за ред. Ю.І. Губського. – К.: ВСВ «Медицина», 2016. – 544 с.
4. Біохімія: підручник / за загальною редакцією професора А.Л. Загайка, проф. К.В. Александрової – Х.: Вид-во «Форт», 2014. – 728 с.
5. Тарасенко Л.М. Функціональна біохімія : Підруч. для студ. / Л. М. Тарасенко, В. К. Григоренко, К. С. Непорада. - 2-е вид., доопрац. і доповн. - Вінниця : Нова Кн., 2007. - 379 с.
6. Гонський Я.І. Біохімія людини / Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинський М.І Підручник. Тернопіль: Укрмедкнига, 2002.- 744 с.