

Липиды

План:

1. Липиды. Определение. Классификация.
2. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров.
3. Химические свойства; омыление, гидрогенизация. Прогоркание жиров.
4. Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины и кефалины. Состав и строение. Биологическое значение.

1. Липиды. Определение. Классификация.

- ***Липиды*** – это большая и разнородная группа природных соединений, объединяемых общим свойством - практической их нерастворимостью в воде и хорошей растворимостью в органических растворителях.
- Липиды в зависимости от способности к гидролизу разделяют на ***омыляемые и неомыляемые.***

Омыляемые липиды

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

Омыляемые липиды подразделяют

на *простые и сложные*.

- Простые липиды при гидролизе образуют два компонента: *спирты и карбоновые кислоты*.
К простым омыляемым липидам относят *жиры и воски*.
- К сложным липидам относят *фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды*, которые при гидролизе образуют три и более компонента.

Основными структурными компонентами омыляемых липидов являются спирты и высшие жирные кислоты.

Ненасыщенные жирные кислоты

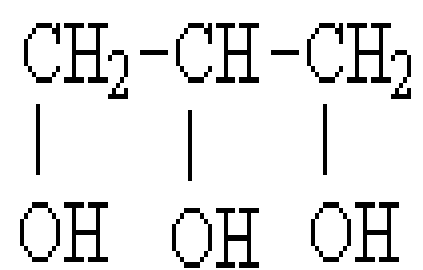
(линолевая, линоленовая, арахидоновая)

являются незаменимыми и поступают в организм человека в основном с растительными маслами.

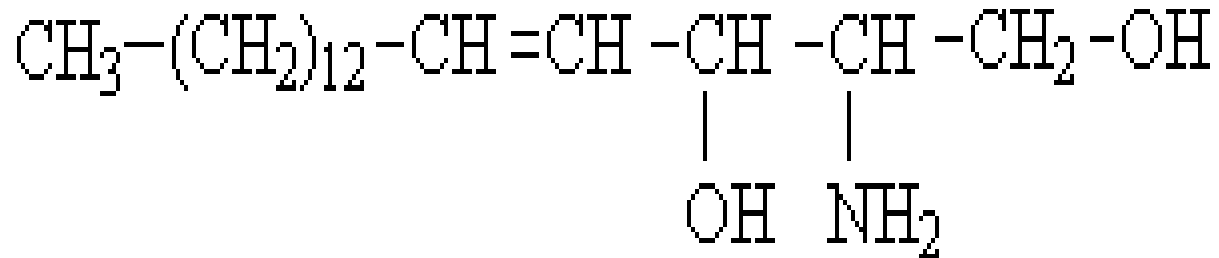
Насыщенные жирные кислоты

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.



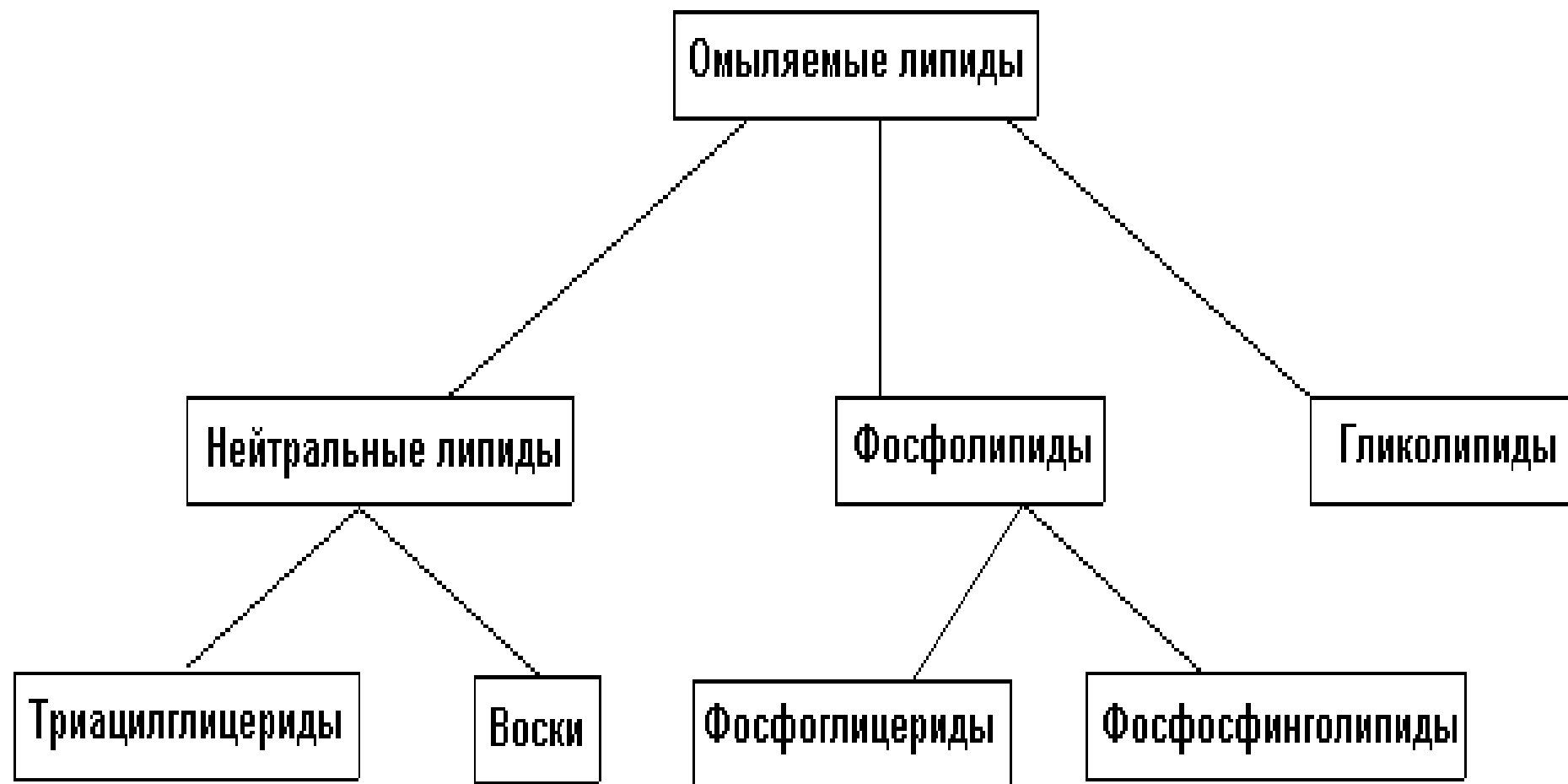
глицерин



сфингозин

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

Классификация омыляемых липидов

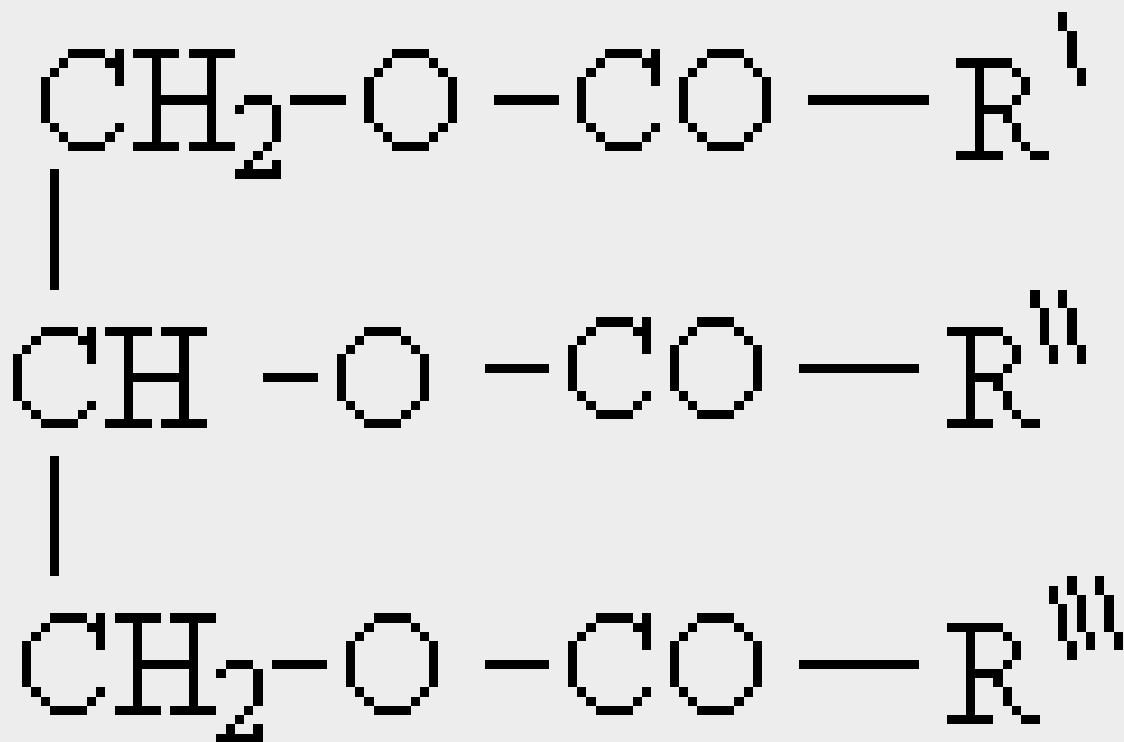


2. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров.

Жиры – это 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 – это сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот.

Общая формула:



Высшие карбоновые кислоты

Насыщенные:

$C_{15}H_{31}COOH$ – пальмитиновая;

$C_{17}H_{35}COOH$ – стеариновая.

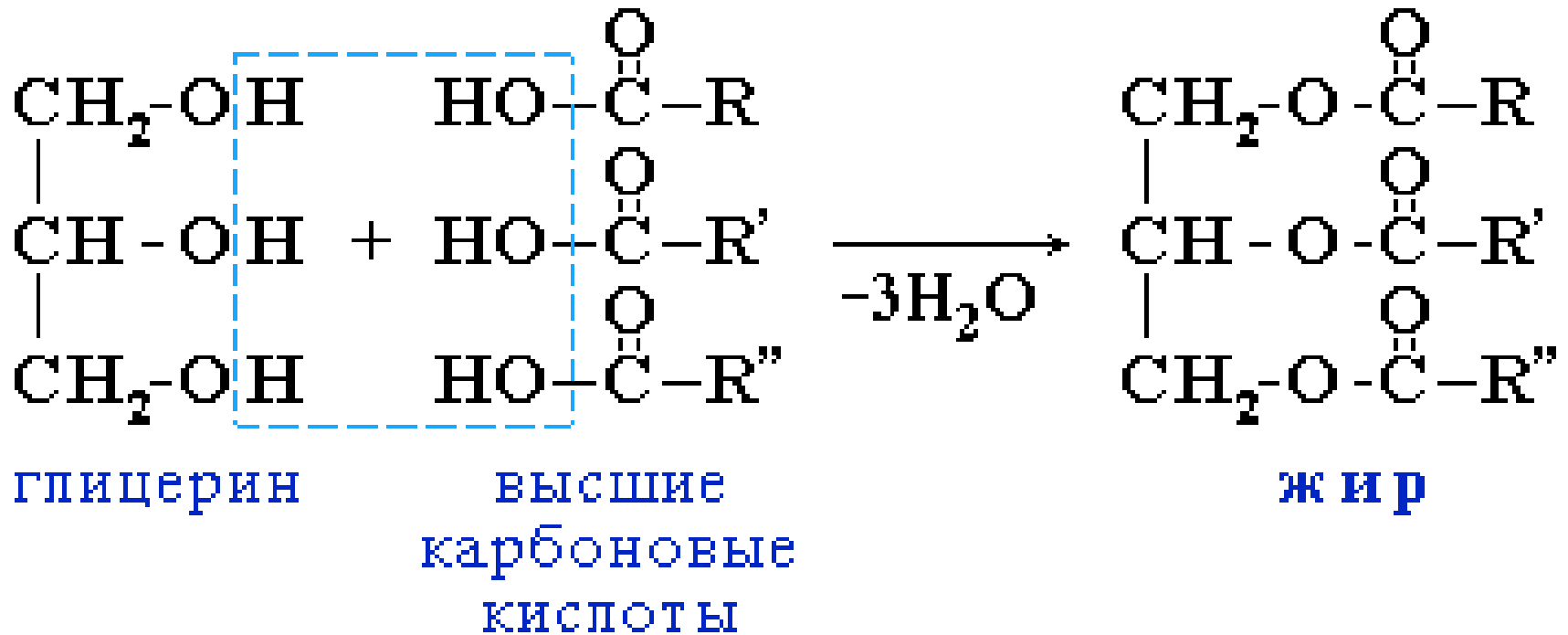
Ненасыщенные:

$C_{17}H_{33}COOH$ – олеиновая,

$C_{17}H_{31}COOH$ – линолевая,

$C_{17}H_{29}COOH$ – линоленовая.

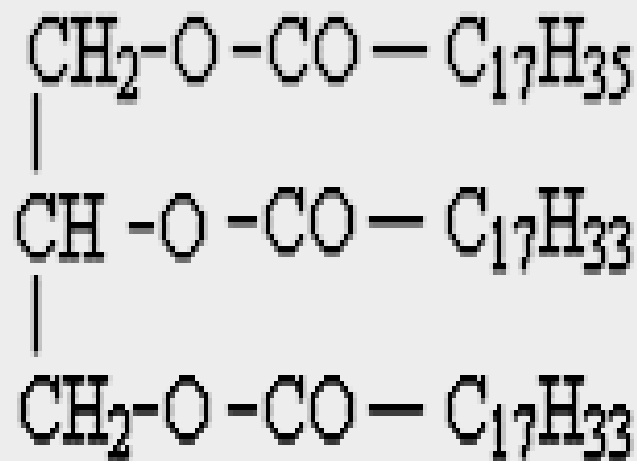
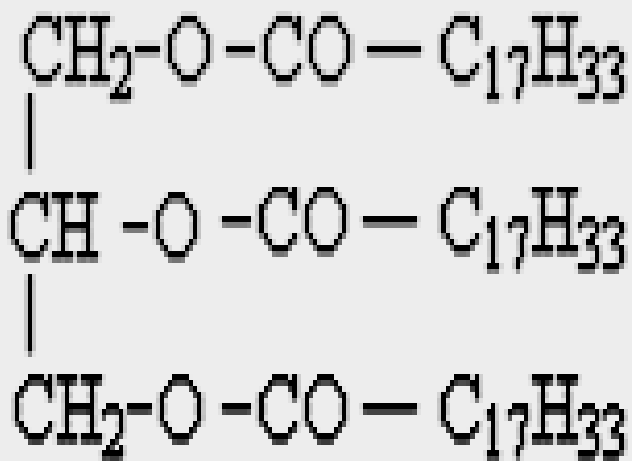
Получение



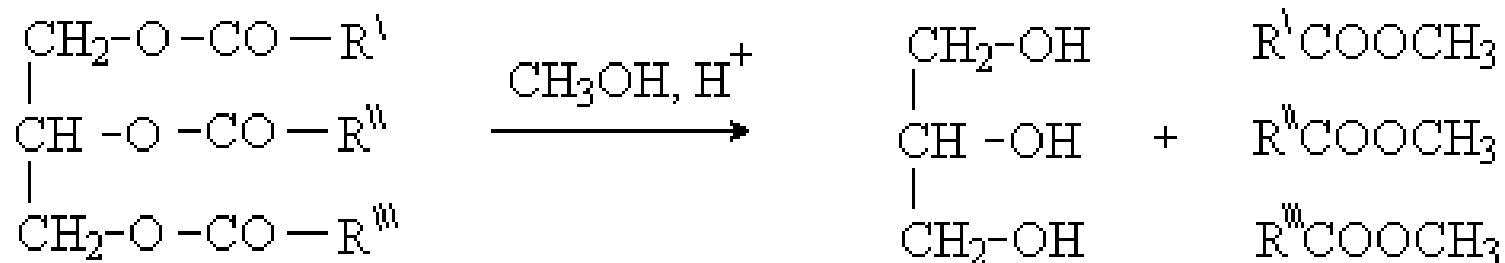
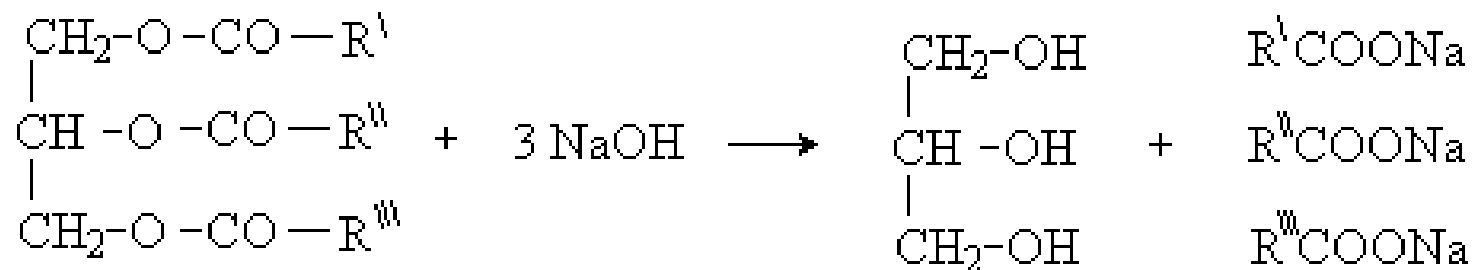
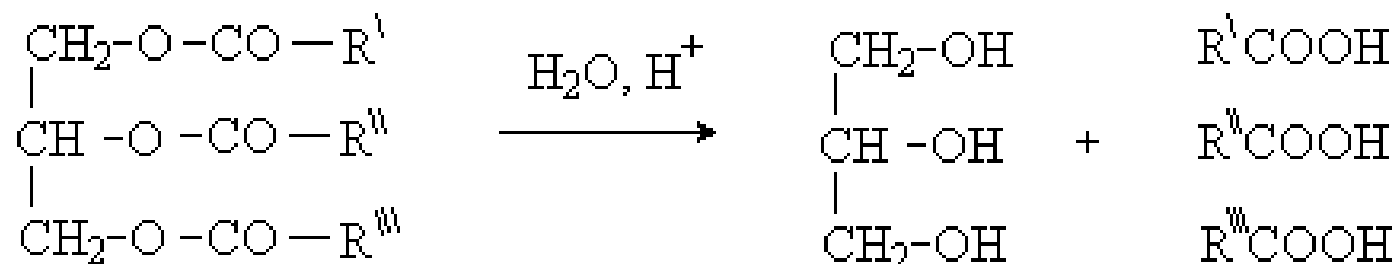
Простые триацилглицериды содержат ***остатки одинаковых,***

смешанные – разных жирных кислот.

Названия триацилглицеридов строятся на основе названий ацильных остатков, входящих в их состав жирных кислот.

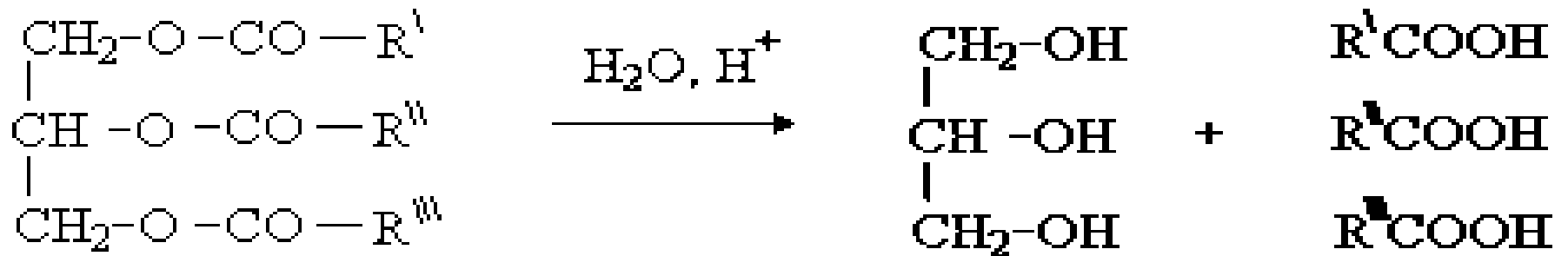


3. Химические свойства жиров



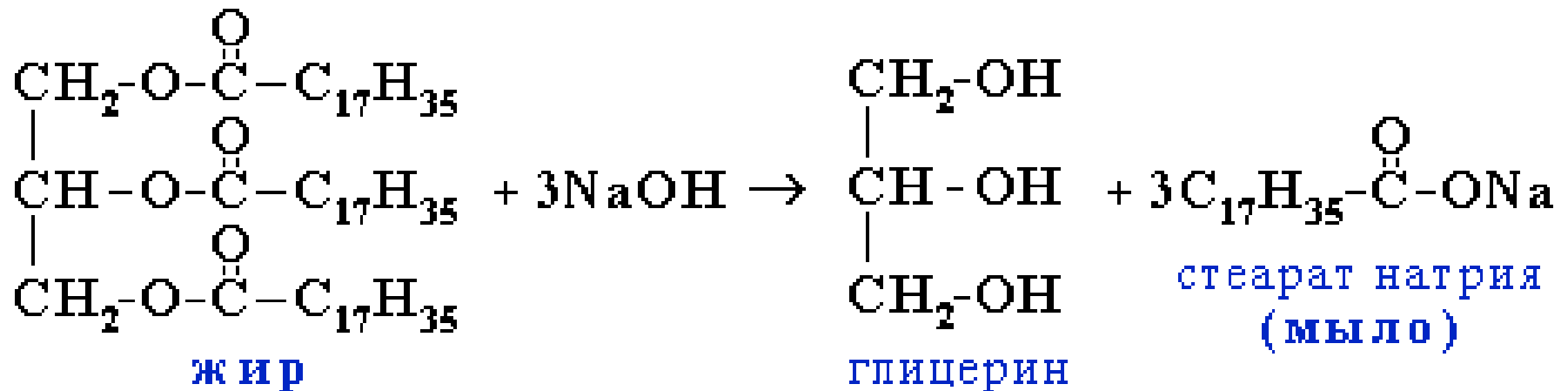
Химические свойства жиров - триацилглицеридов

Реакция кислотного гидролиза.



Химические свойства жиров - триацилглицеридов

Реакция омыления.



Число омыления или Число Кэттстерфера

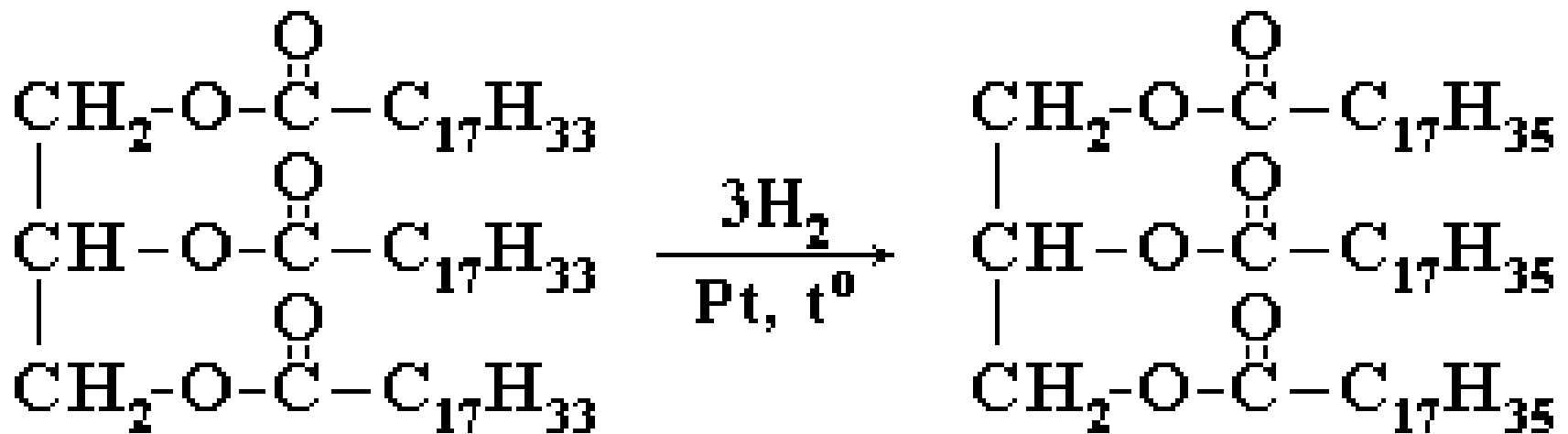
- количество миллиграммов гидроксида калия (KOH), необходимое для нейтрализации свободных кислот и **омыления** сложных эфиров, содержащихся в 1 грамме исследуемого вещества.

Является одним из показателей подлинности **жирных масел**.

Наименование масла	Число омыления, мг КОН/г
Растительные масла	
Касторовое	184-195
Кокосовое	246-268
Конопляное	190-194
Кукурузное	188-193
Кориандровое	186-206
Льняное	117-170
Пальмовое	190-223
Подсолнечное	186-194
Рапсовое	165-180
Соевое	188-195
Сурепное	173-181
Хлопковое	194-196
Животные жиры	
Говяжий	193-200
Бараний	191-206
Свиной	193-200
Китовый	175-200
Жирные (карбоновые кислоты)	
Олеиновая	Не стандартизовано
Стеариновая	200-213

Химические свойства жиров - триацилглицеридов

Реакция гидрогенизации (гидрирования).



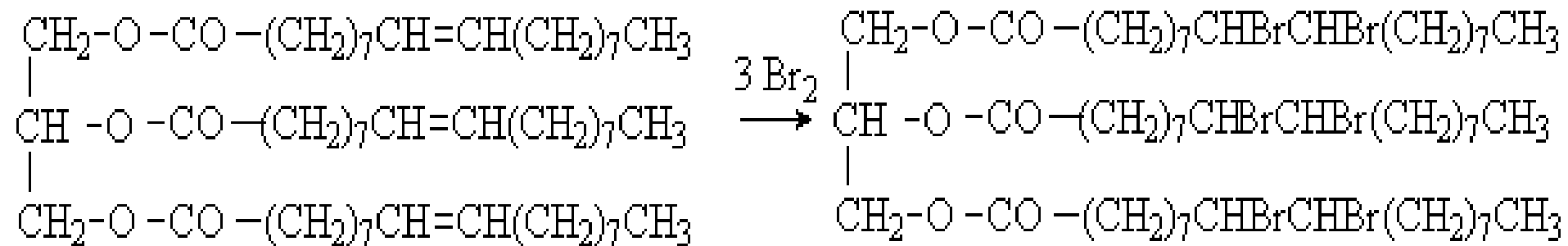
олеиновый
триглицерид

стеариновый
триглицерид

Химические свойства жиров - триацилглицеридов

Триацилглицериды, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот, вступают

в реакции присоединения по двойной связи:



Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит

иодное число –

количество иода (в граммах), которое могут поглотить 100 г жира.

У животных жиров иодное число меньше 70, у растительных масел больше 70.

Химические свойства жиров - триацилглицеридов

Полимеризация масел.

Многие растительные масла, присоединяя кислород воздуха, высыхают и превращаются в твердую эластичную массу. Способность масла высыхать является важным показателем его качества.

По степени высыхания растительные масла делят на 3 группы:

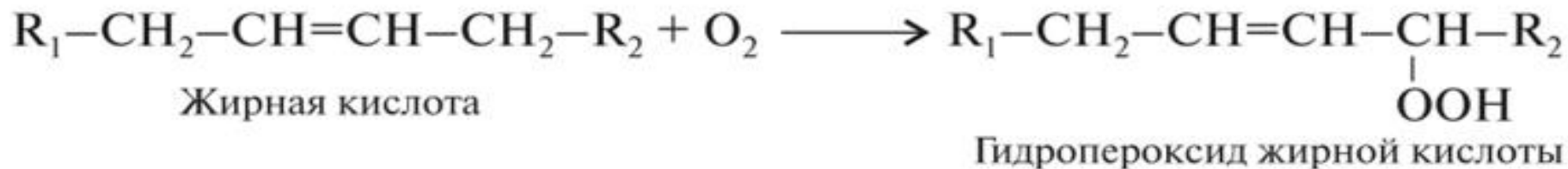
- *высыхающие* (иодное число более 130 мг) – льняное, перилловое, рыжиковое и др., применяются главным образом для технических целей;
- *полувсыхающее* (иодное число от 85 до 130 мг) – подсолнечное, рапсовое, горчичное, сафлоровое и др., используются преимущественно для питания;
- *невысыхающие* (иодное число менее 85 мг) – касторовое, клещевинное, применяются в медицине и для технических целей.

Содержание и качество масла в семенах масличных культур

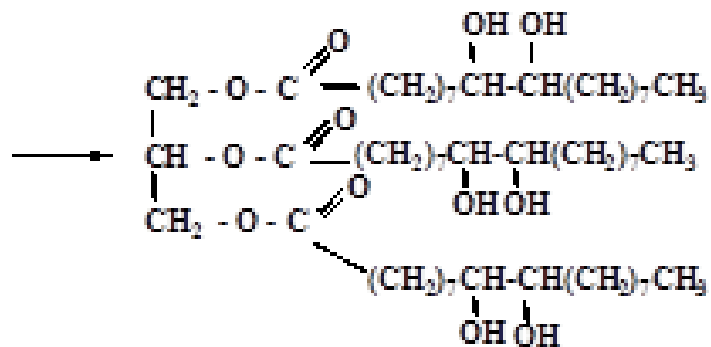
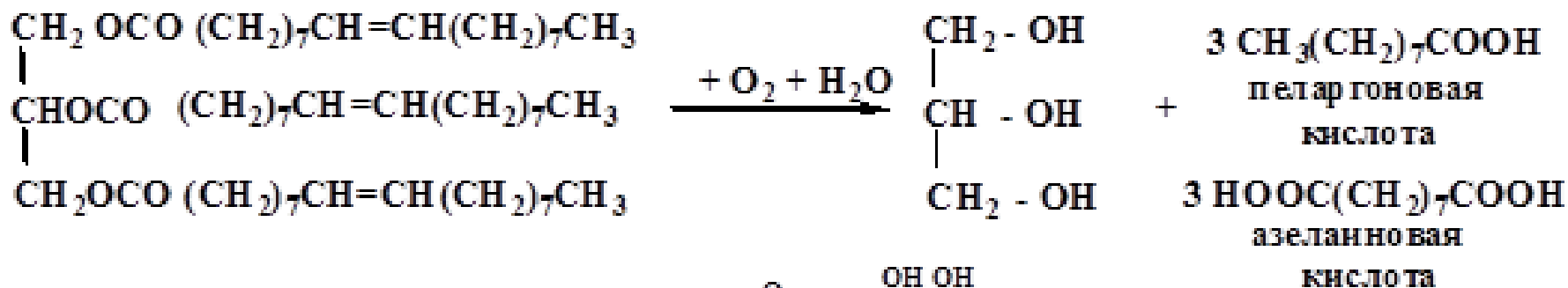
Культура	Содержание масла (в % массы абсолютно сухого вещества семян)	Йодное число, мг	Кислотное число, мг	Число омыления, мг
Подсолнечник	29,0–57,0	119–134	0,1–2,4	183–196
Сафлор	25,0–37,0	115–135	0,8–5,8	194–203
Горчица сизая	35,2–47,0	92–119	0,0–3,0	182–183
Рапс озимый	45,0–49,6	94–112	0,1–11,0	167–185
Рапс яровой	33,0–44,0	101–110	1,0–2,0	170–187
Рыжик	25,6–46,0	132–153	0,2–13,2	181–188
Клещевина	47,2–58,2	81–86	1,0–6,8	182–187
Кунжут	48,0–63,0	103–112	0,2–2,3	186–195
Перилла	26,1–49,6	181–206	0,6–3,9	189–197
Ляллеманция	29,3–37,6	162–203	0,8–4,4	181–185
Арахис	41,2–55,2	90–103	0,03–2,24	182–207
Сурепица	30,0–48,0	99–100	0,5–0,6	н/д
Соя	15,5–24,5	107–137	0,0–5,7	190–212
Лен масличный	30,0–47,8	165–192	0,5–3,5	186–195

Химические свойства жиров - триацилглицеридов

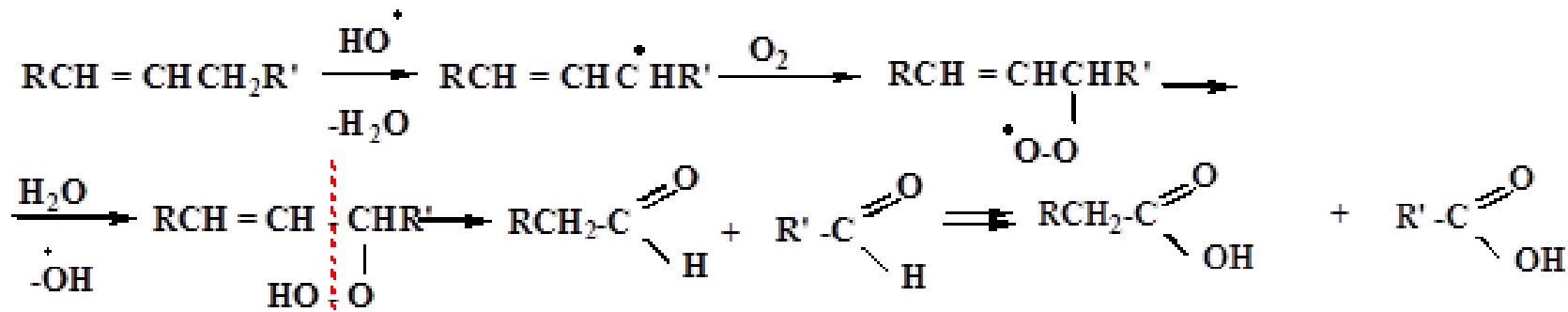
Реакция окисления – прогоркание жиров.



Жиры и масла, особенно содержащие ацильные остатки ненасыщенных жирных кислот, окисляются кислородом воздуха по свободнорадикальному механизму. Первыми продуктами окисления являются разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды. Эти нестойкие продукты превращаются во вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны и кислоты с углеродной цепочкой различной длины.



Пероксидное окисление липидов - реакция, происходящая в клеточных мембранах, является основной причиной повреждения клеточных мембран. С помощью процессов ПОЛ объясняют старение организма, мутагенез, канцерогенез, лучевую болезнь. Реакция ПОЛ протекает по свободно-радикальному цепному механизму.



Воски

это сложные смеси эфиров одноатомных первичных высших спиртов и высших насыщенных и ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот. (C_{16} - C_{36}).

Воски подразделяются на растительные и животные.

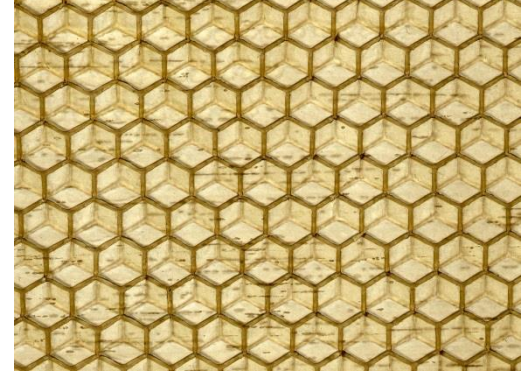
У растений 80 % от всех липидов составляют воски.

Примеры растительных восков

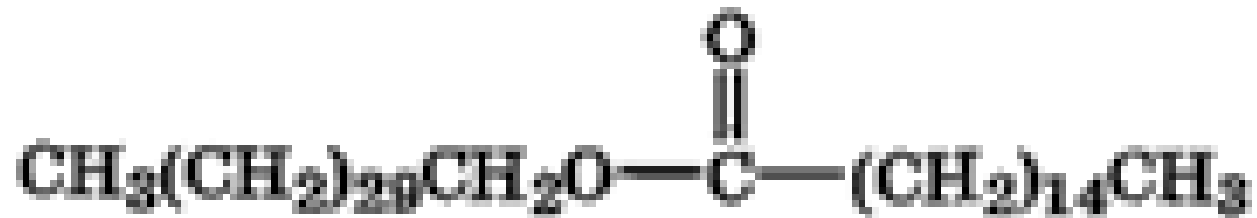
В продаже известны главным образом следующие сорта:

- **Карнаубский воск**, добываемый с карнаубской пальмы *Copernicia cerifera* в Бразилии. Состоит на 80% из сложного эфира мирицилового спирта и церотовой кислоты. Содержит также лактоны, жирные кислоты, смолистые вещества. Используется в губной помаде, туши для ресниц, румянах, жидкой пудре, шариковых дезодорантах как структурообразующий компонент, повышающий их твердость и температуру плавления. “Запирает” влагу в коже, придает вязкую приятную консистенцию косметическим средствам.
- **Пальмовый воск** получается с *Ceroxylon andicola*, растущего в Кордильерах Новой Гранады. На стволах и листьях этого растения восковой налет образует корки до 6 мм толщиной; с каждого дерева получают около 10 кг воска. Пальмовый воск имеет желтовато-белый цвет. Температура его плавления 72°.
- **Японский воск** добывается преимущественно из семян двух видов *Rhus* — *R. vernicifera* и *R. succedanea*, растущих в Японии, Китае и культивируемых в Ост-Индии. Полутвердый продукт с жирным запахом и вкусом, содержащий триглицериды пальмитиновой, линолевой и линоленовой кислот. Этот воск следует отнести скорее к растительным маслам. В косметических препаратах может заменять пчелиный воск. Используется для производства помад и косметических карандашей.
- **Воск жожоба** (хохобы) (*Wax Jojoba*) - восковая фракция масла жожоба, вырабатываемого из вечнозеленого кустарникового растения *Simmondsia chinensis*. Полутвердый продукт, содержащий эйкозановую, докозановую, олеиновую кислоты, природные антиоксиданты (витамин F). В косметике применяется, как правило, гидрогенизированный воск жожоба, обладающий хорошими смягчающими и гелеобразующими свойствами, имеющий достаточно высокую температуру плавления. Широко используется в современных косметических препаратах: увлажняющих и питательных кремах, губных помадах и других декоративных изделиях. В шампунях, бальзамах, лаках для волос вводится в качестве специальной добавки, придающей волосам мягкость и блеск. Может служить заменой спермацету.
- **Воск розы** - получают из отходов производства розового эфирного масла. Твердый продукт темно-желтого цвета с приятным запахом розы. Обладает структурообразующими свойствами, близкими к пчелиному воску. Проявляет легкое бактерицидное и противовоспалительное действие. Используется в составе губных помад и других декоративных изделий.

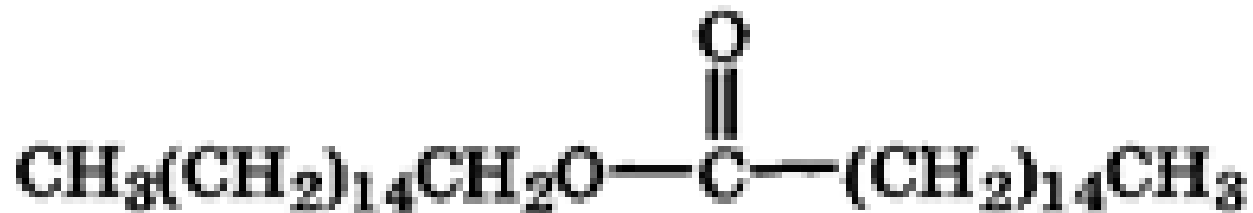
Примером животных восков служит пчелиный воск, содержащий кроме высших эфиров 15 % высших карбоновых кислот $C_{16}-C_{36}$ и 12–17 % высших углеводородов ($C_{21}-C_{35}$).



Широкое применение находит содержащийся в черепной полости кашалота спермацет, главными компонентами которого являются *мирицилпал*



и *цетилпальмитат*:



Овечью шерсть покрывает ланолин,
представляющий сложную смесь различных
восков, кислот и спиртов.



4. Сложные липиды.

Омыляемые сложные липиды подразделяют на
фосфолипиды,
сфинголипиды,
гликолипиды.

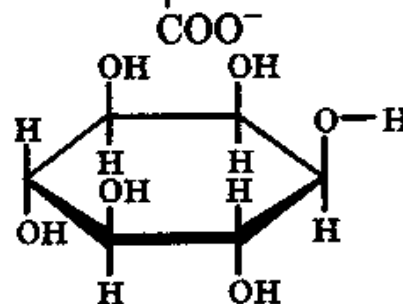
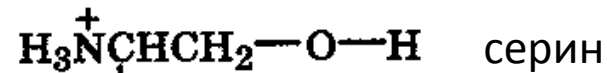
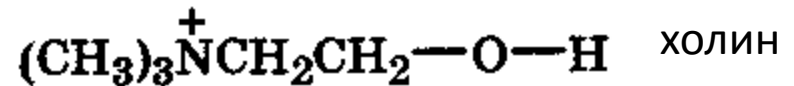
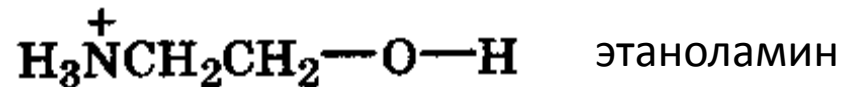
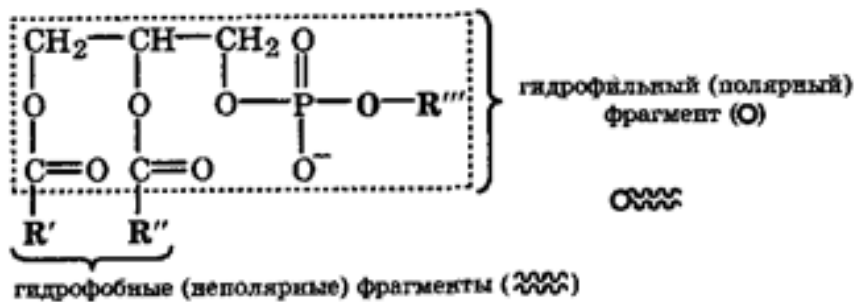


Это эффективные поверхностно-активные вещества, имеющие одновременно сродство и с жирами, и с водой. Эти соединения являются структурными компонентами биологических мембран.

Фосфолипиды.

В природных фосфолипидах, являющихся производными фосфатидовых кислот,

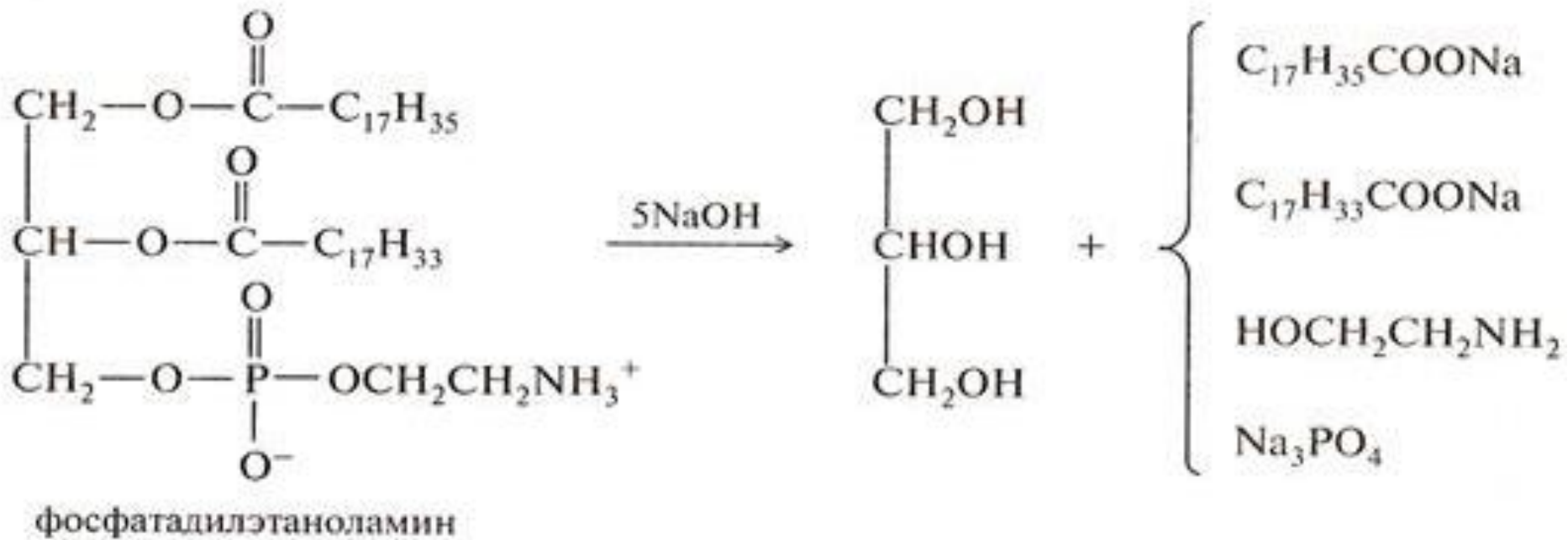
- в положении 1 глицеринового остатка обычно находится ацильный остаток $R'C(O)$ — насыщенной жирной кислоты,
- в положении 2 — остаток $R''C(O)$ — ненасыщенной жирной кислоты,
- в положении 3 — остаток фосфорной кислоты, этерифицированный содержащими спиртовую группу природными биосубстратами $R'''-O-H$:



Природными фосфолипидами являются
фосфатидилэтаноламин (кефалин),
фосфатидилхолин (лецитин),
фосфатидилсерин,
фосфатидилинозит.

Фосфолипиды составляют основу липидного бислоя биологических мембран. В результате межмолекулярных взаимодействий, удерживающих друг возле друга углеводородные радикалы, образуется внутренний липофильный (гидрофобный) слой мембраны. Гидрофильные фрагменты, расположенные на внешней поверхности мембраны, образуют гидрофильный слой.

Щелочной гидролиз кефалина

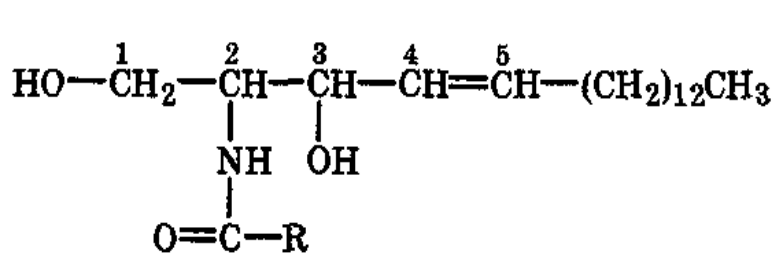
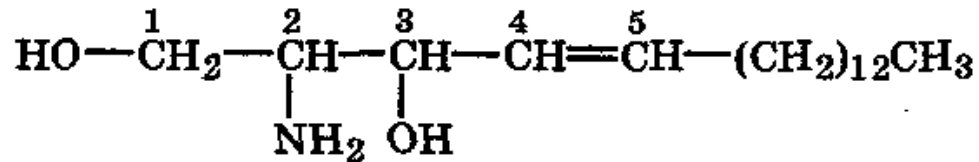


Сфинголипиды

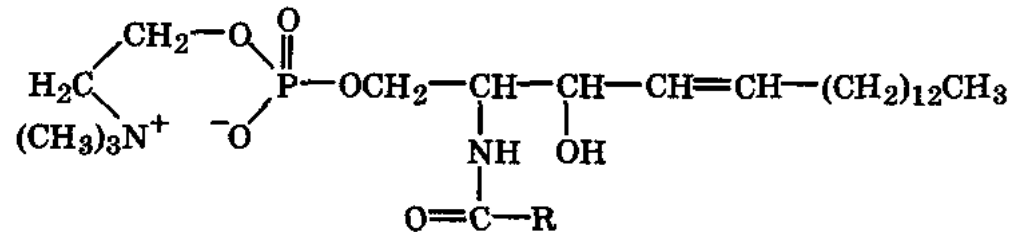
– структурные аналоги фосфолипидов, содержащие вместо глицерина *сфингозин* – ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминоспирт.

Наиболее распространенными сфинголипидами являются *церамиды* и *сфингомиелины*:

сфингозин



церамиды

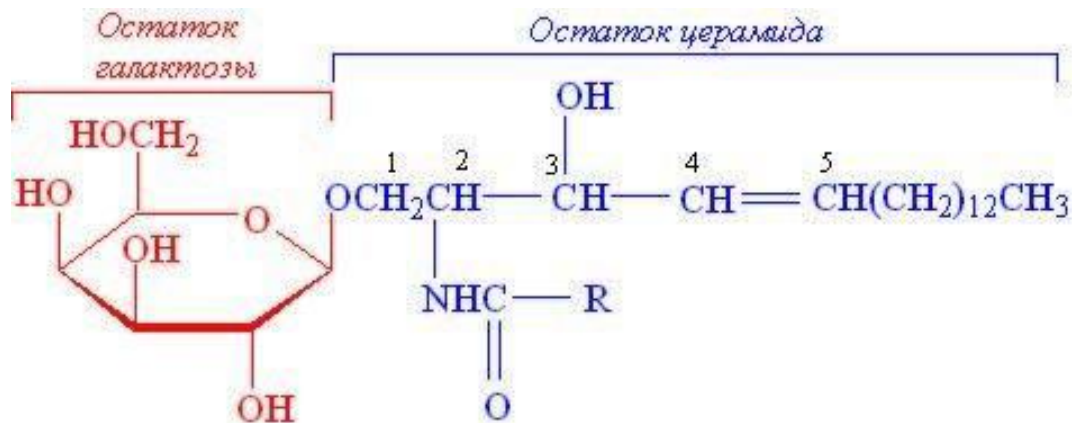


сфингомиелины

- *Церамиды* – это N-ацильные производные сфингозина, в котором аминогруппа ацилирована высшими жирными кислотами.
- *Сфингомиелины* – это производные церамидов, содержащие фосфорилхолиновую группировку, присоединенную по гидроксилу при C-1. Сфинголипиды характеризуются большей устойчивостью к действию окислителей, чем фосфолипиды. Они нерастворимы в эфире, что используется при отделении их от фосфолипидов. Сфинголипиды также являются компонентами биомембран.

Гликолипиды

включают углеводные остатки *глюкозы, галактозы* и *олигосахаридов*, присоединенные по гидроксилу при С-1 церамидов:



Галактоцереброзид

Гликолипиды впервые были выделены из серого вещества мозга. Они входят в состав миелиновой оболочки нервных волокон, регулируют рост клеток, являются маркерами трансформации нормальных клеток в раковые, взаимодействуют с белковыми токсинами и выполняют ряд других важнейших функций.

Спасибо за внимание!