

Lipidy

14.10.2015

Charakteristika lipidov

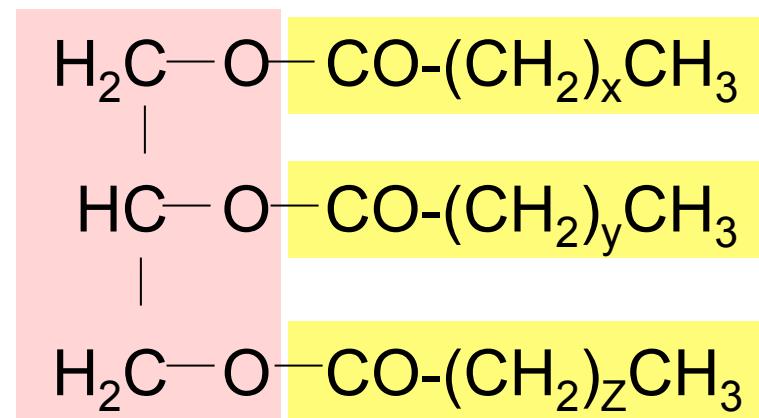
- Veľmi rôznorodá skupina látok, ktorej spoločnou vlastnosťou je ich nerozpustnosť vo vode a rozpustnosť v organických rozpúšťadlách

Funkcie lipidov

- **Tuky a oleje** – zásobáreň energie
- **Fosfolipidy a steroly** – hlavná zložka membrán
- **Ďalšie lipidy** –
 - Kofaktory enzymov
 - Prenášače elektrónov
 - Pigmenty
 - Emulzifikátory
 - Hormóny
 - Vnútrobunkové signály

Zásobné lipidy

- **Tuky a oleje** (triacylglyceroly, triglyceridy, neutrálne tuky) –
 - sú takmer univerzálne využívané ako zdroj energie v živých organizmoch
 - sú derivátmi mastných kyselín (estery MK a glycerolu)



Mastné kyseliny

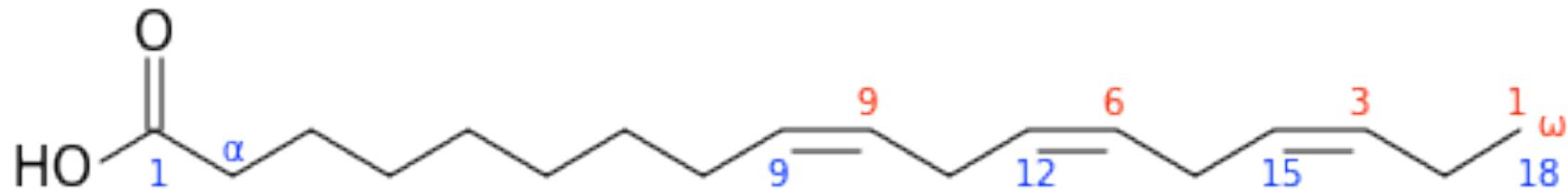
- Karboxylové kyseliny s dĺžkou reťazca 4 – 36 uhlíkov (C_4-C_{36})
- V lipidoch najčastejšie $C_{14}-C_{20}$ („vyššie mastné kyseliny“)
 - Väčšinou párný počet C, nerozvetvený reťazec
 - Nasýtené (bez dvojitých väzieb), nenasýtené (s jednou alebo viacerými dvojitymi väzbami)

Nasýtené mastné kyseliny

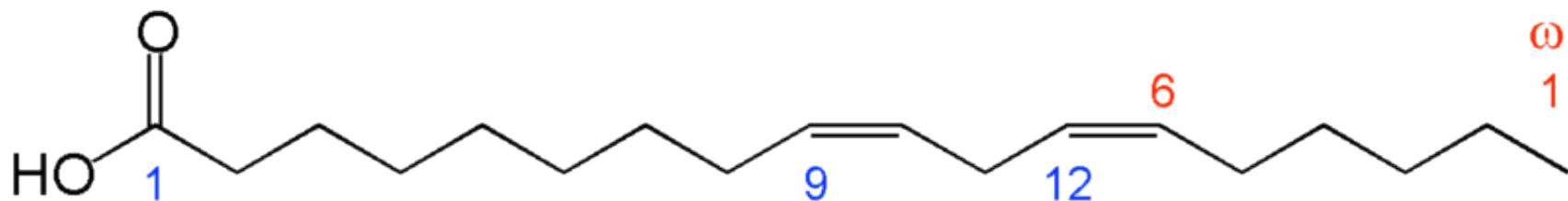
veľkosť (počet C): počet dvojitých väzieb	názov	vzorec
12:0	laurová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
14:0	myristová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
16:0	palmitová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
18:0	stearová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
20:0	arachidová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$

Nenasýtené mastné kyseliny

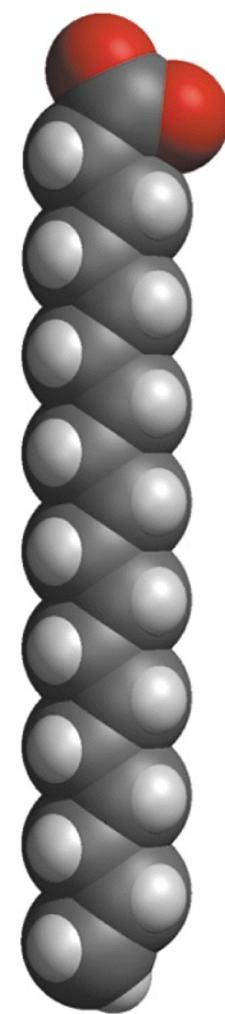
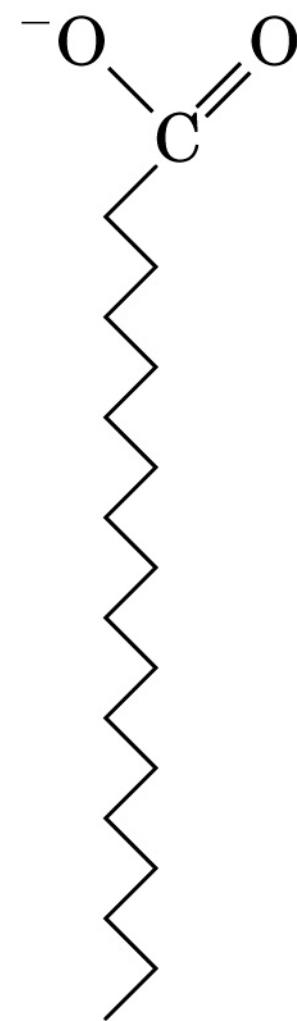
veľkosť (počet C): počet a poloha dvojitých väzieb	názov
16:1 (Δ^9)	palmitoolejová
18:1 (Δ^9)	olejová
18:2 ($\Delta^{9,12}$)	linolová
18:3 ($\Delta^{9,12,15}$)	linolénová
20:4 ($\Delta^{5,8,11,14}$)	arachidónová



kyselina linolénová (ω -3)

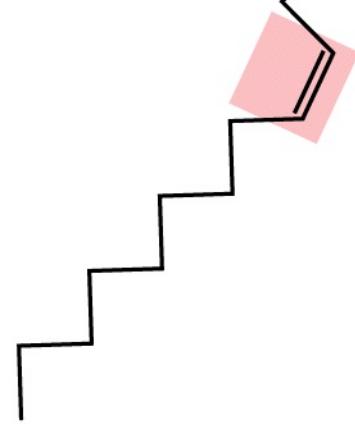
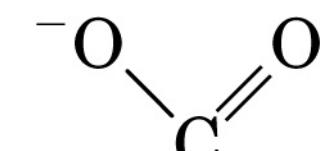


kyselina linolová (ω -6)



stearát

(a)



oleát

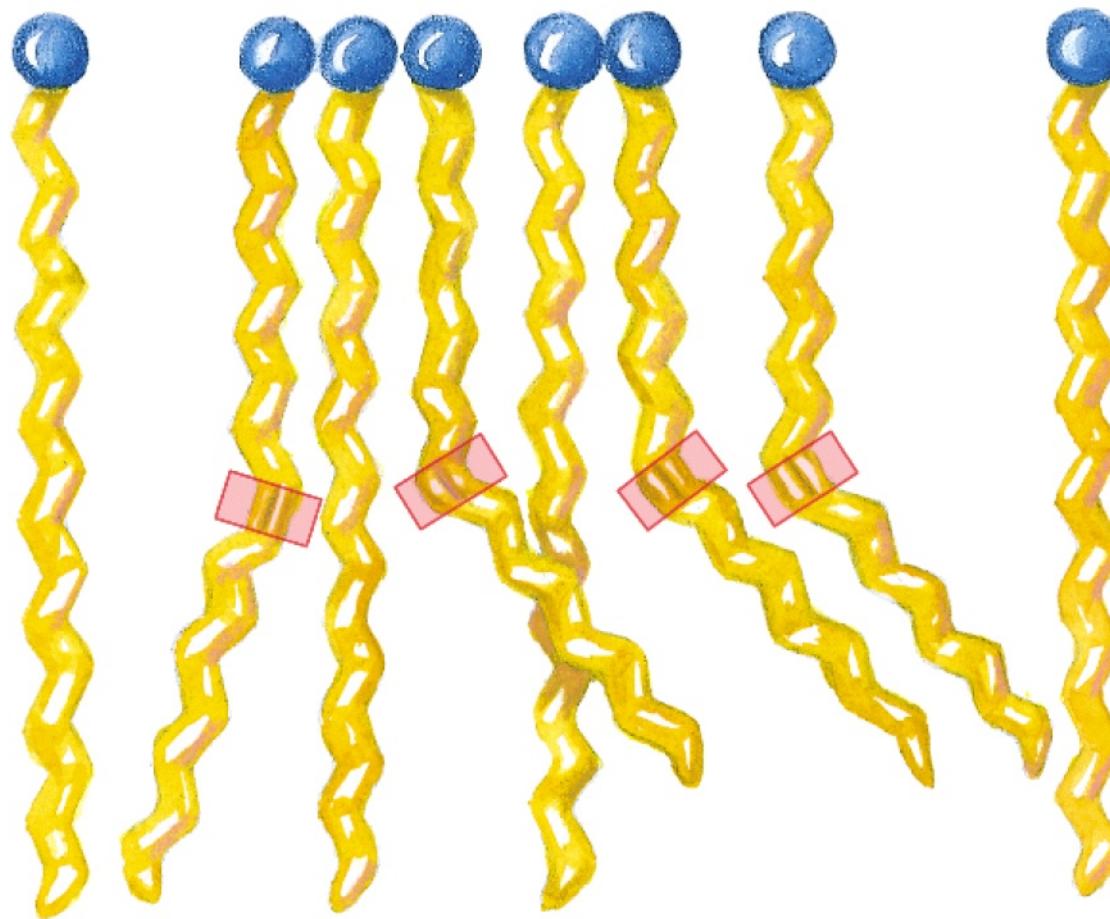
(b)

Dôsledky prítomnosti dvojitych väzieb

- Nasýtené mastné kyseliny sa usporiadajú tesne vedľa seba za vzniku takmer kryštalickej štruktúry stabilizovanej hydrofóbnymi interakciami



**Nasýtené
mastné kyseliny**



**Zmes nasýtených a nenasýtených
mastných kyselín**

Dôsledky prítomnosti dvojitych väzieb

- Nasýtené mastné kyseliny sa usporiadajú tesne vedľa seba za vzniku takmer kryštalickej štruktúry stabilizovanej hydrofóbnymi interakciami
- Prítomnosť *cis* nenasýtených väzieb zabraňuje tomuto tesnému usporiadaniu a má za následok tvorbu menej stabilných agregátorov

Fyzikálne vlastnosti mastných kyselín sú ovplyvnené

dĺžkou retázca a počtom dvojitých väzieb

veľkosť (počet C): počet dvojitých väzieb	T_t (°C)
12:0	44,2
14:0	52,0
16:0	63,1
18:0	69,6
20:0	75,4

veľkosť (počet C): počet dvojitých väzieb	T_t (°C)
16:1	-0,5
18:1	13,4
18:2	-9
18:3	-17
20:4	-49,5

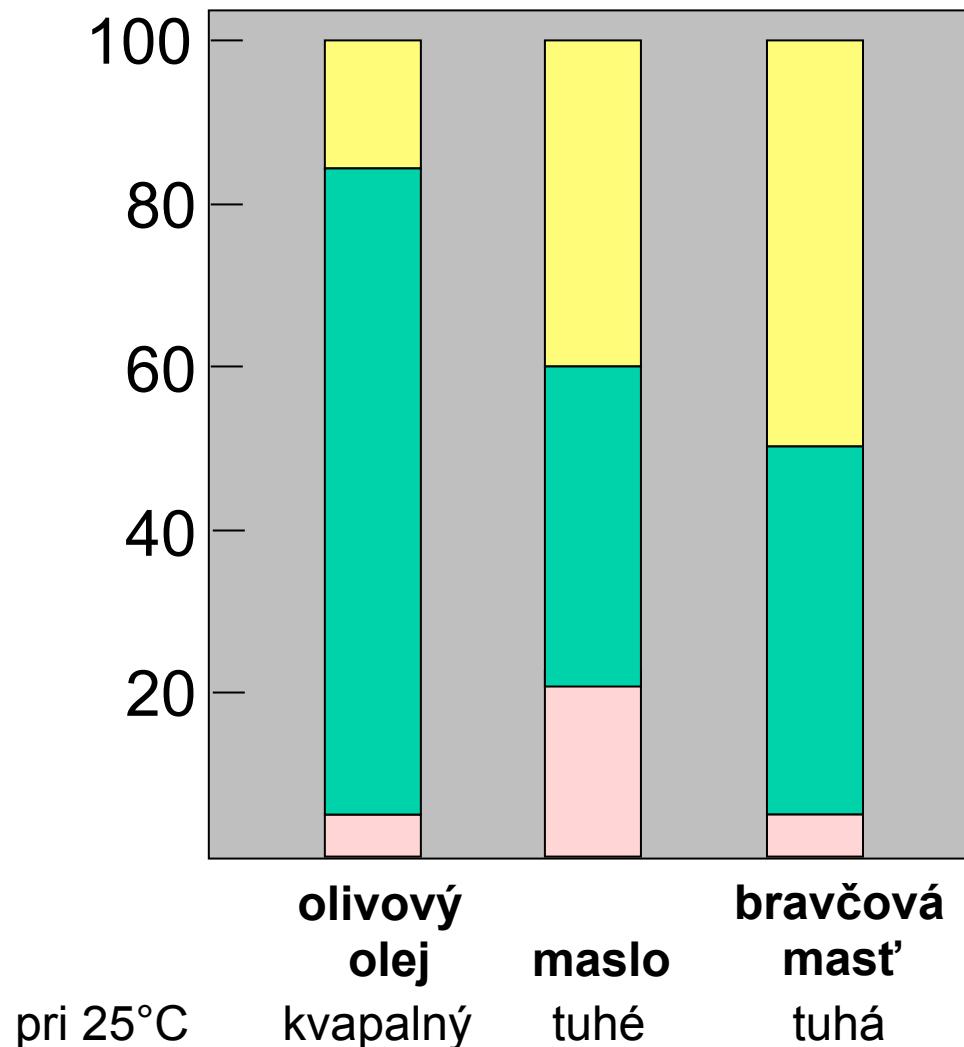
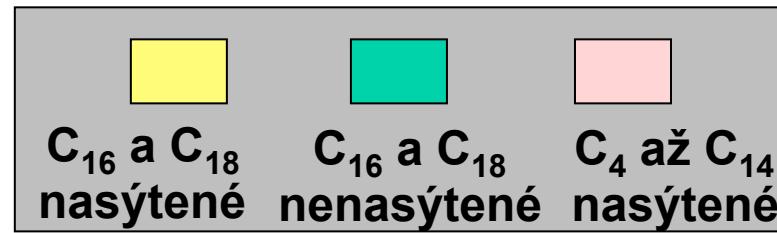
Fyzikálne vlastnosti mastných kyselín sú ovplyvnené *dĺžkou reťazca a počtom dvojitych väzieb*

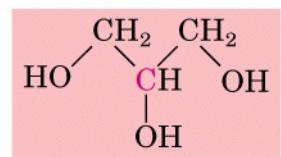
Teplota topenia mastných kyselín sa znižuje

- s klesajúcim počtom C v reťazci
- so zvyšujúcim sa počtom dvojitych väzieb

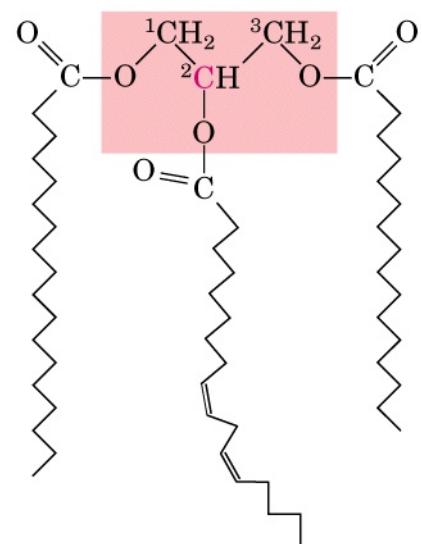
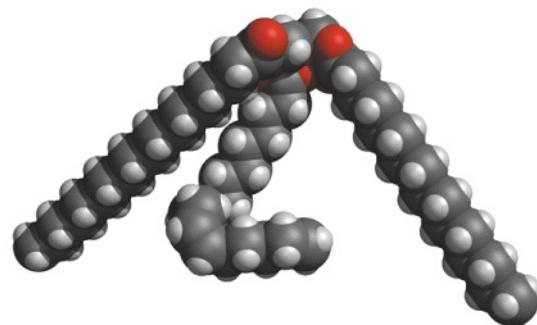
Tuky – triacylglyceroly živočíšneho pôvodu; prevládajú v nich nasýtené MK → pri izbovej teplote **tuhé**

Oleje – triacylglyceroly rastlinného pôvodu a rýb; obsahujú vyšší podiel nenasýtených MK → pri izbovej teplote **tekuté**





Glycerol



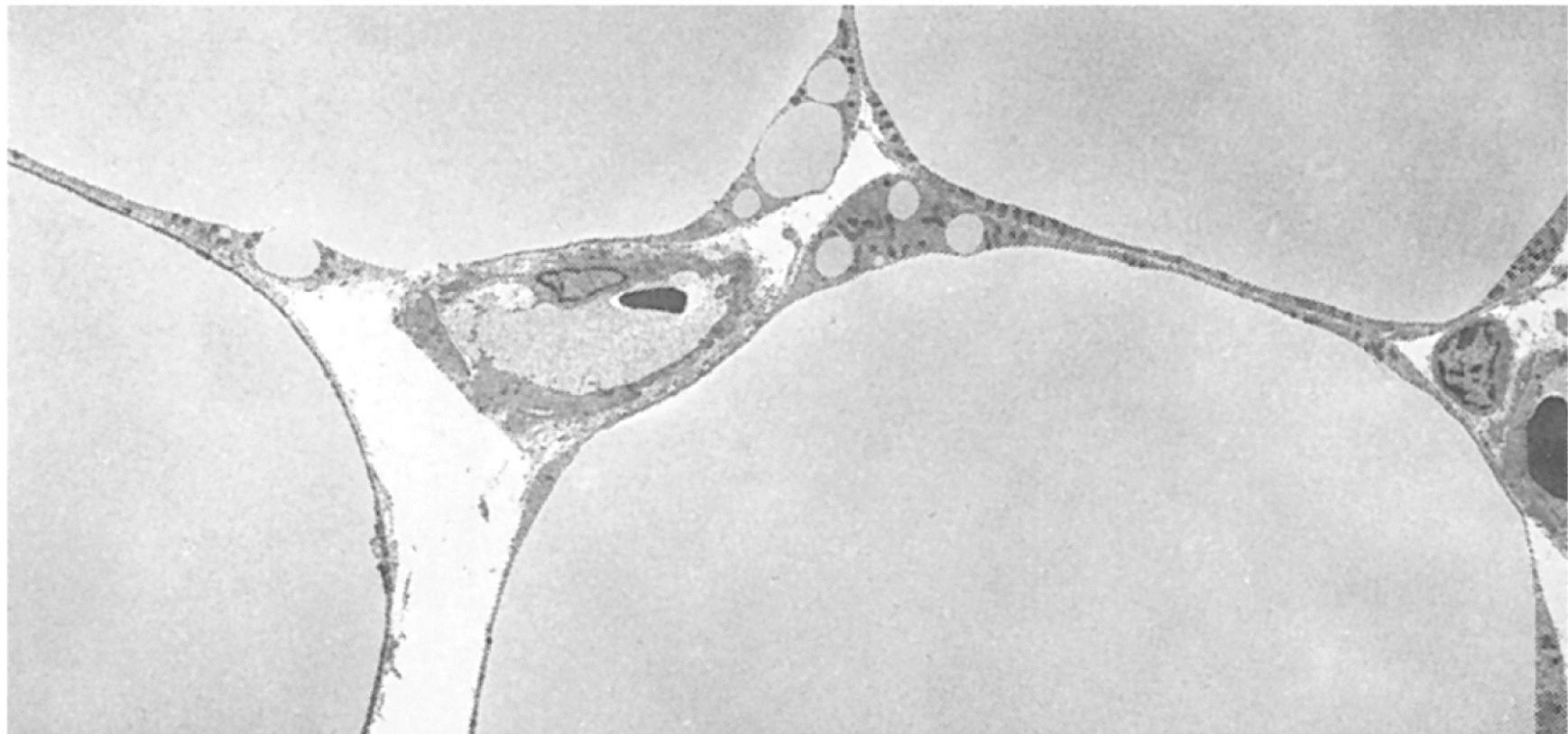
1-Stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmitoyl glycerol,
a mixed triacylglycerol

Zásobné lipidy

- **Tuky a oleje** (triacylglyceroly, triglyceridy, neutrálne tuky) –
 - sú takmer univerzálne využívané ako zdroj energie v živých organizmoch

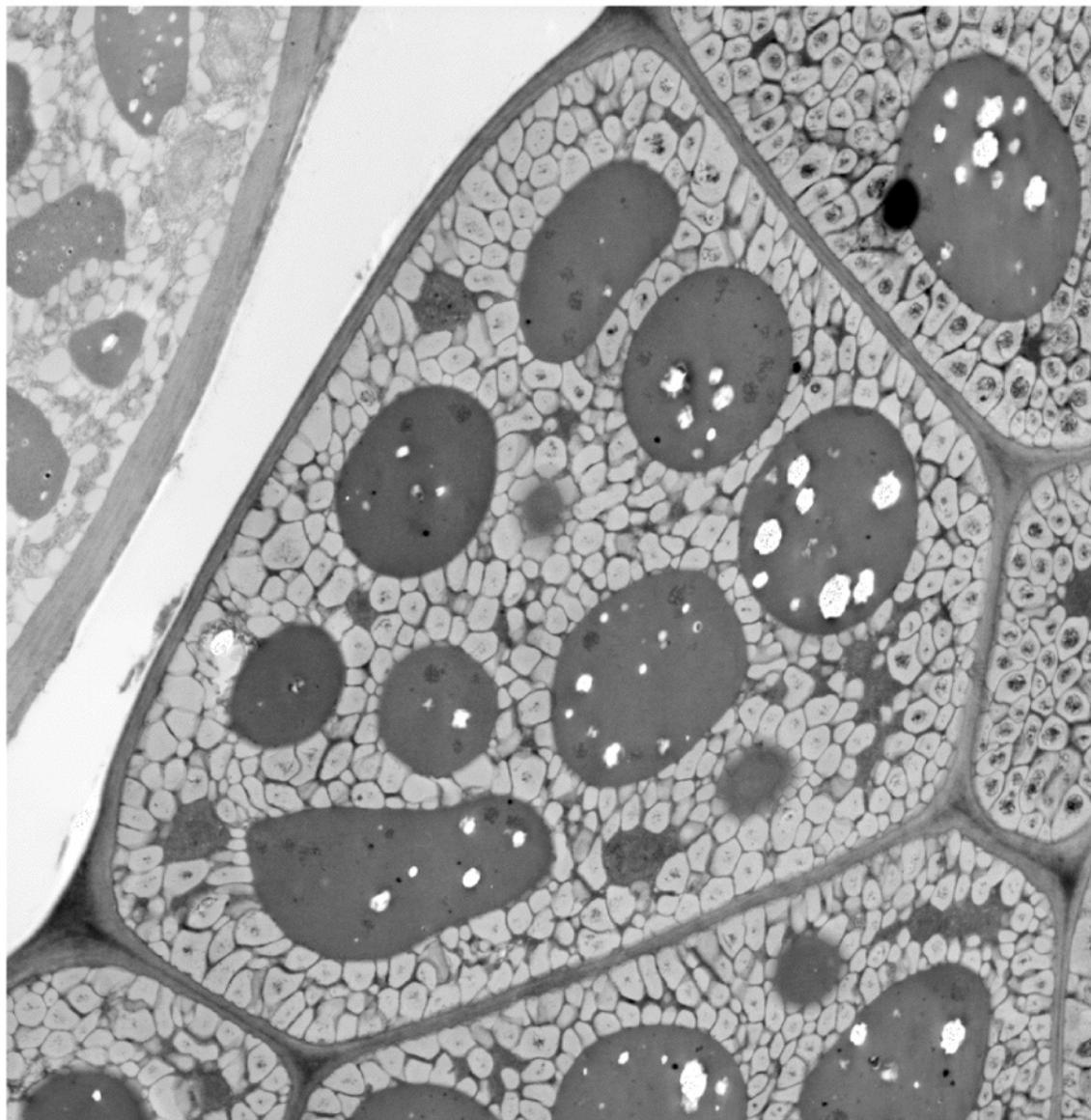
Prečo?

- Najredukovanejšia forma C v prírode
- Neviažu vodu
- Efektívne ukladanie



Adipocyt morčat'a

8 μ m



Kotyledony *Arabidopsis*

3 μm

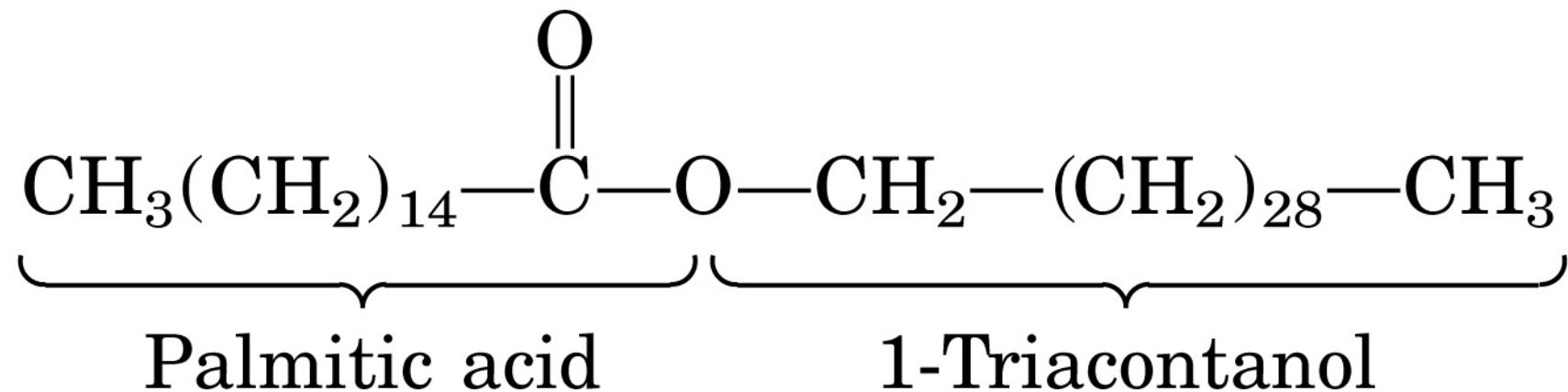
...ďalšie funkcie triacylglycerolov

- Tepelná izolácia
- Metabolická voda (metabolizmus lipidov)

Vosky - estery

mastných kyselín s dlhým reťazcom ($C_{14}-C_{36}$)
a alkoholov s dlhým reťazcom ($C_{16}-C_{30}$)

- Funkcie
 - Zdroj energie (plankton)
 - Ochranná funkcia, vodoodpudivé vlastnosti
(pokrývajú kožušinu alebo perie živočíchov, listy rastlín)



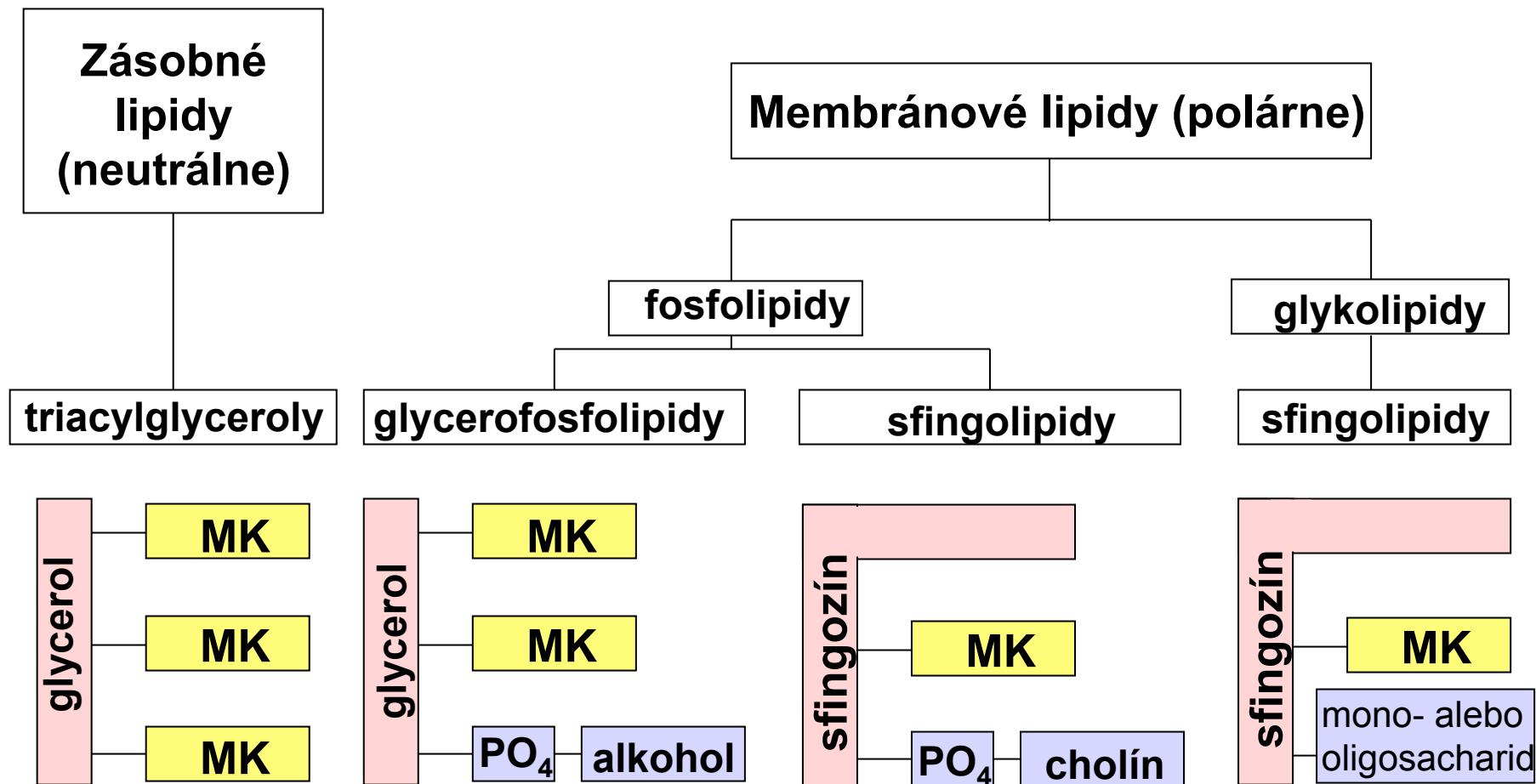
(a)

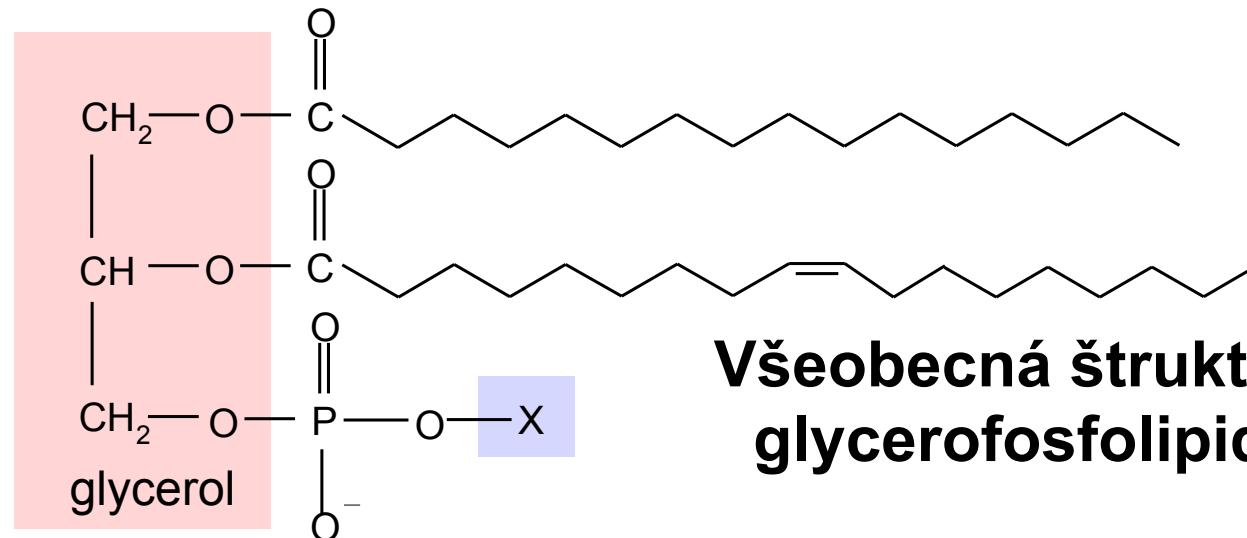
Hlavná zložka včelieho vosku



(b)

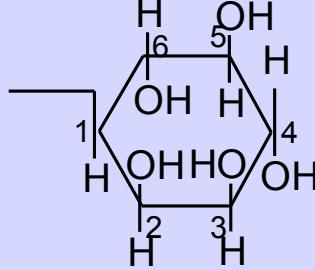
Hlavné triedy zásobných a membránových lipidov

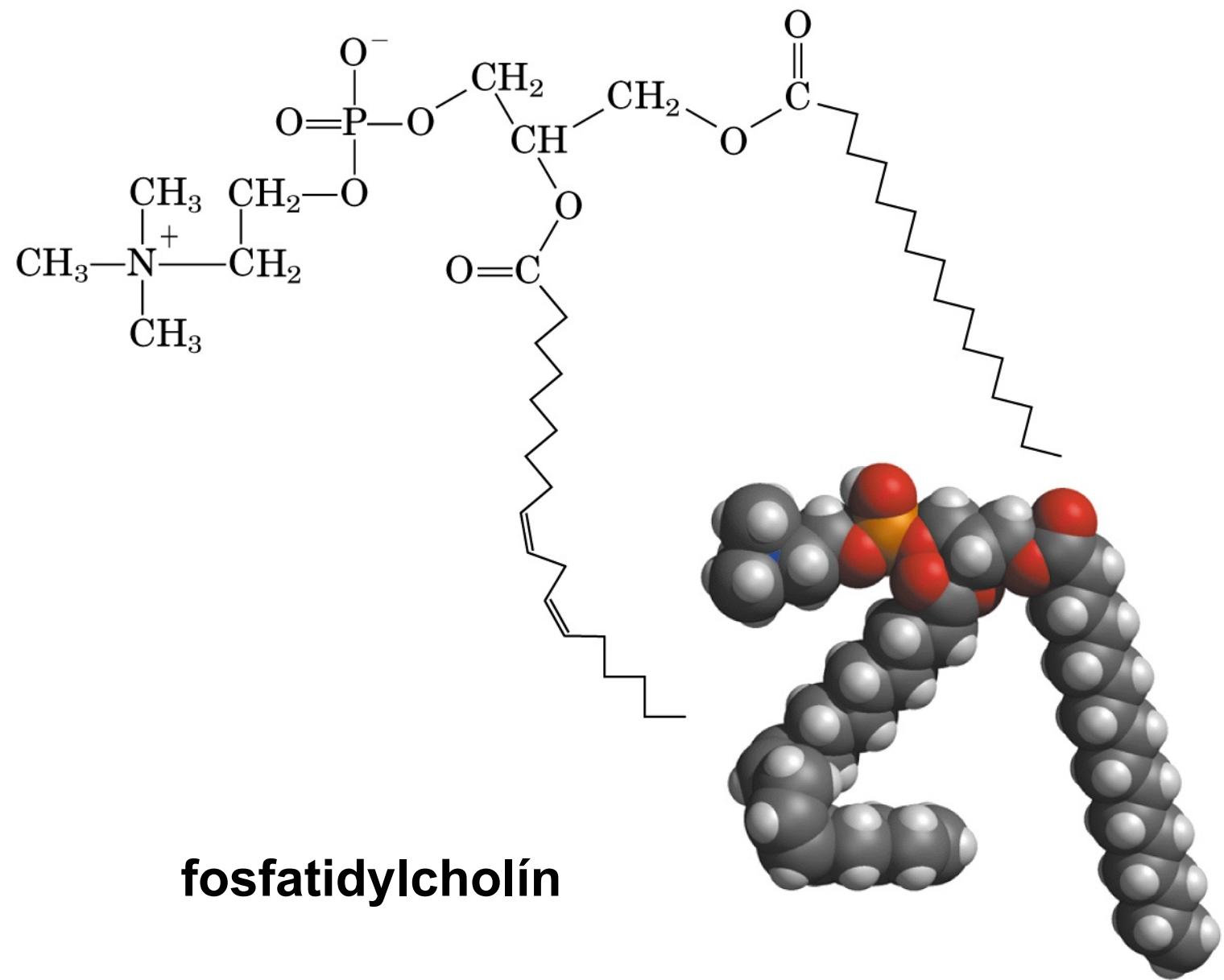


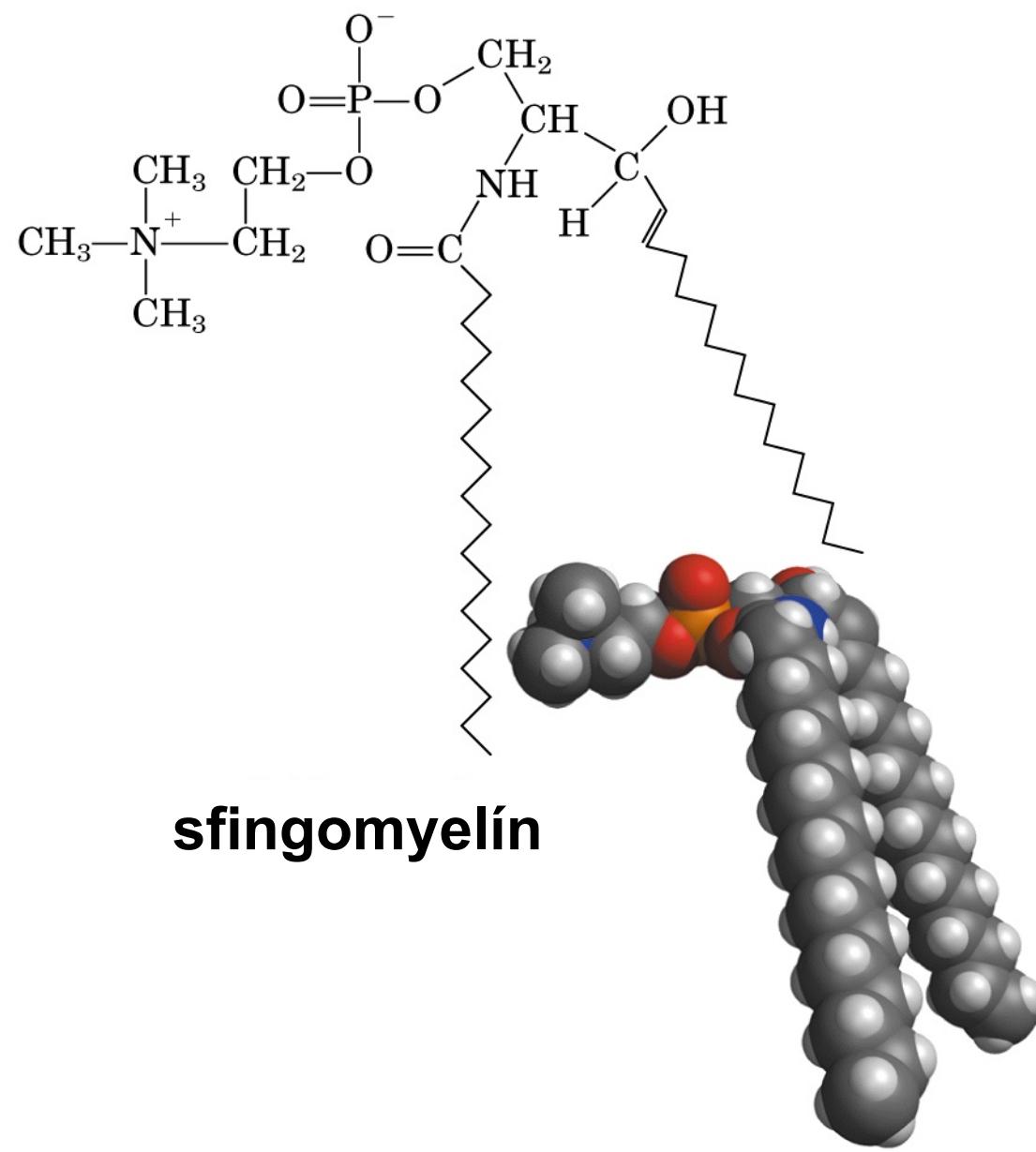


Všeobecná štruktúra glycerofosfolipidu

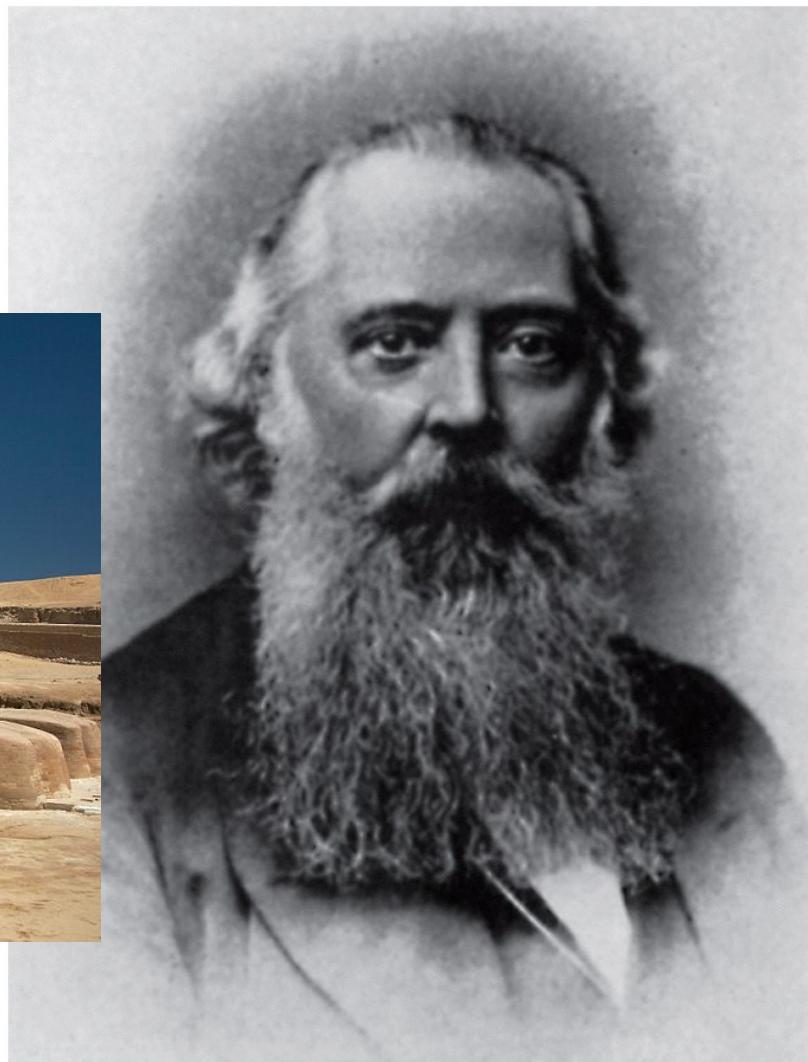
substituent -X	vzorec -X	názov fosfolipidu	celkový náboj
	—H	kyselina fosfatidová	-1
etanolamín	—CH ₂ —CH ₂ —NH ₃ ⁺	fosfatidyl- etanolamín	0
cholín	—CH ₂ —CH ₂ —N(CH ₃) ₃ ⁺	fosfatidylcholín	0

substituent -X	vzorec -X	názov fosfolipidu	celkový náboj
serín	$\text{---CH}_2\text{---CH}\left(\text{NH}_3^+\right)\text{COO}^-$	fosfatidylserín	-1
glycerol	$\text{---CH}_2\text{---CH(OH)}\text{---CH}_2\text{---OH}$	fosfatidyl-glycerol	-1
inozitol		fosfatidylinozitol	-1
fosfatidyl-glycerol		kardiolipín	-2



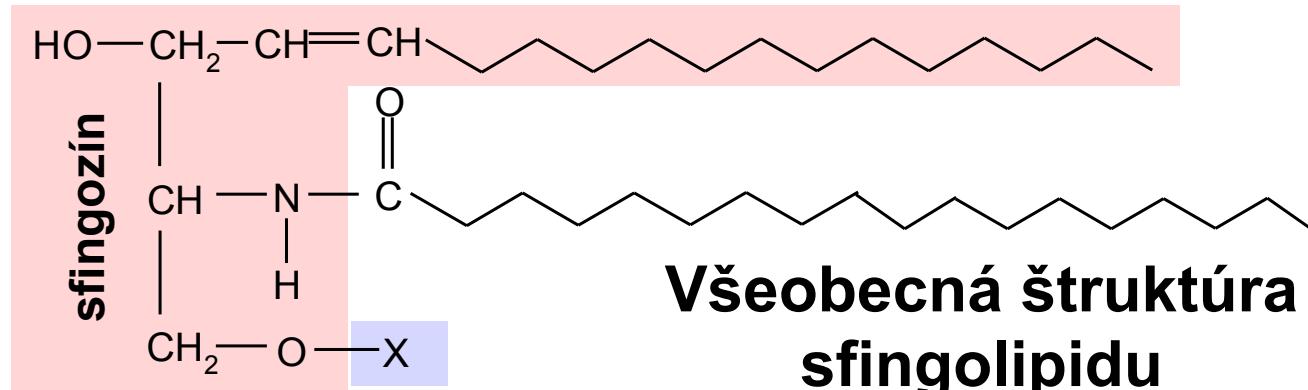


sfingomyelín

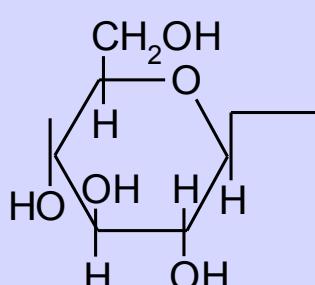
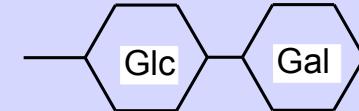
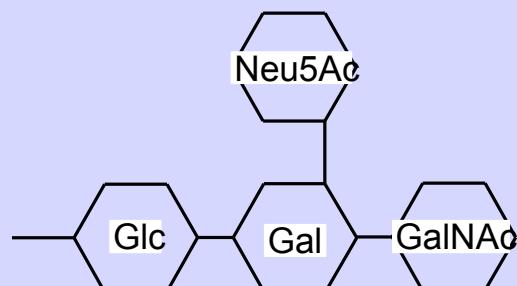


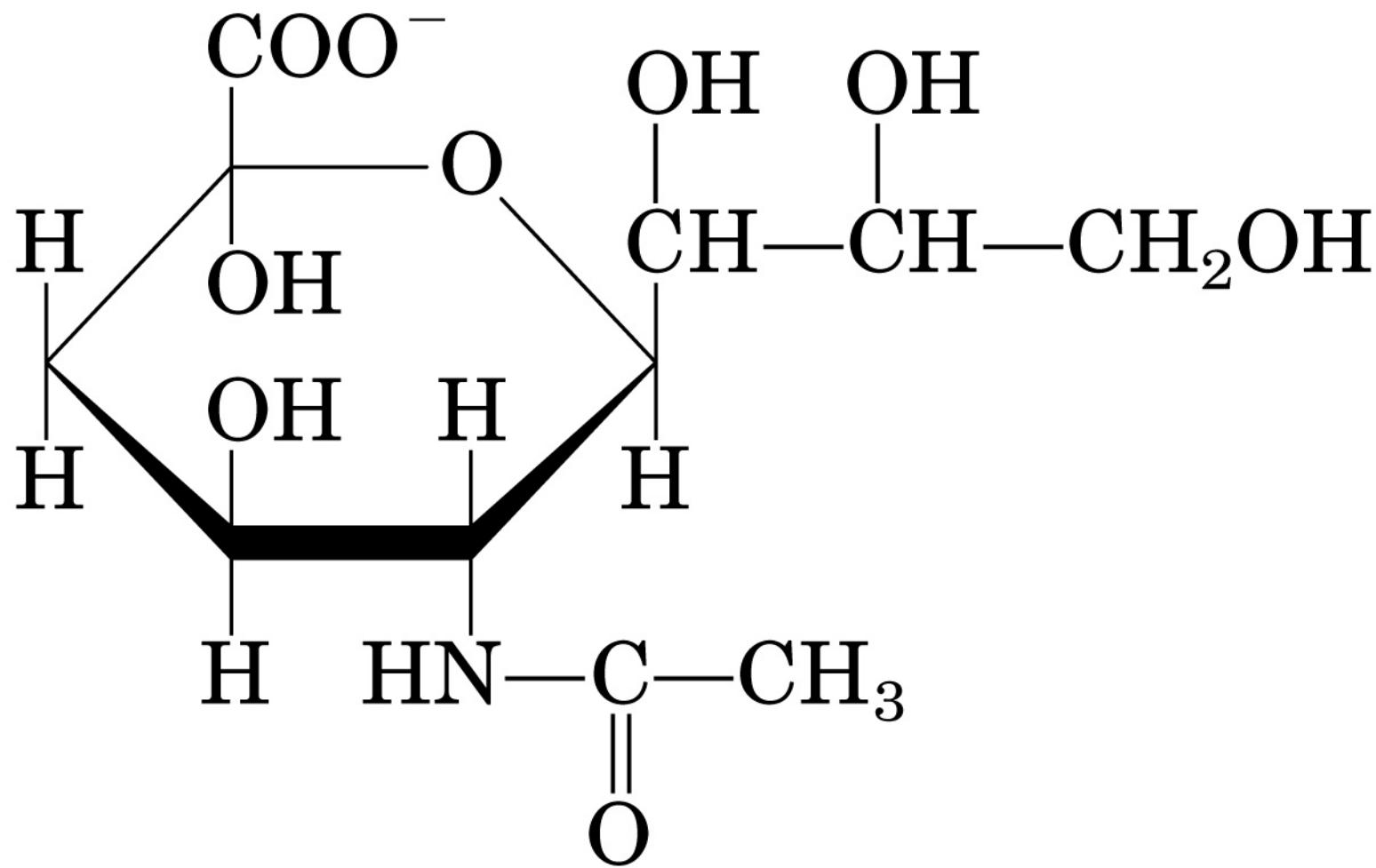
**Johann Thudichum,
1829–1901**

Unnumbered 10 p353
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company



substituent -X	vzorec -X	názov sfingolipidu
	—H	ceramid
fosfo- etanolamín	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{P}}}(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$	sfingomyelíny
fosfocholín	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{P}}}(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	

substituent -X	vzorec	trieda a názov sfingolipidu
glukóza	 	<i>Neutrálne glykolipidy</i> -glukozylcerebrozid
di-, tri- alebo tetrasacharid		-laktozylceramid (globozid)
komplexný oligosacharid		<i>Gangliozidy</i> -gangliozid GM2



N-Acetylneurameric acid (sialic acid)
(Neu5Ac)

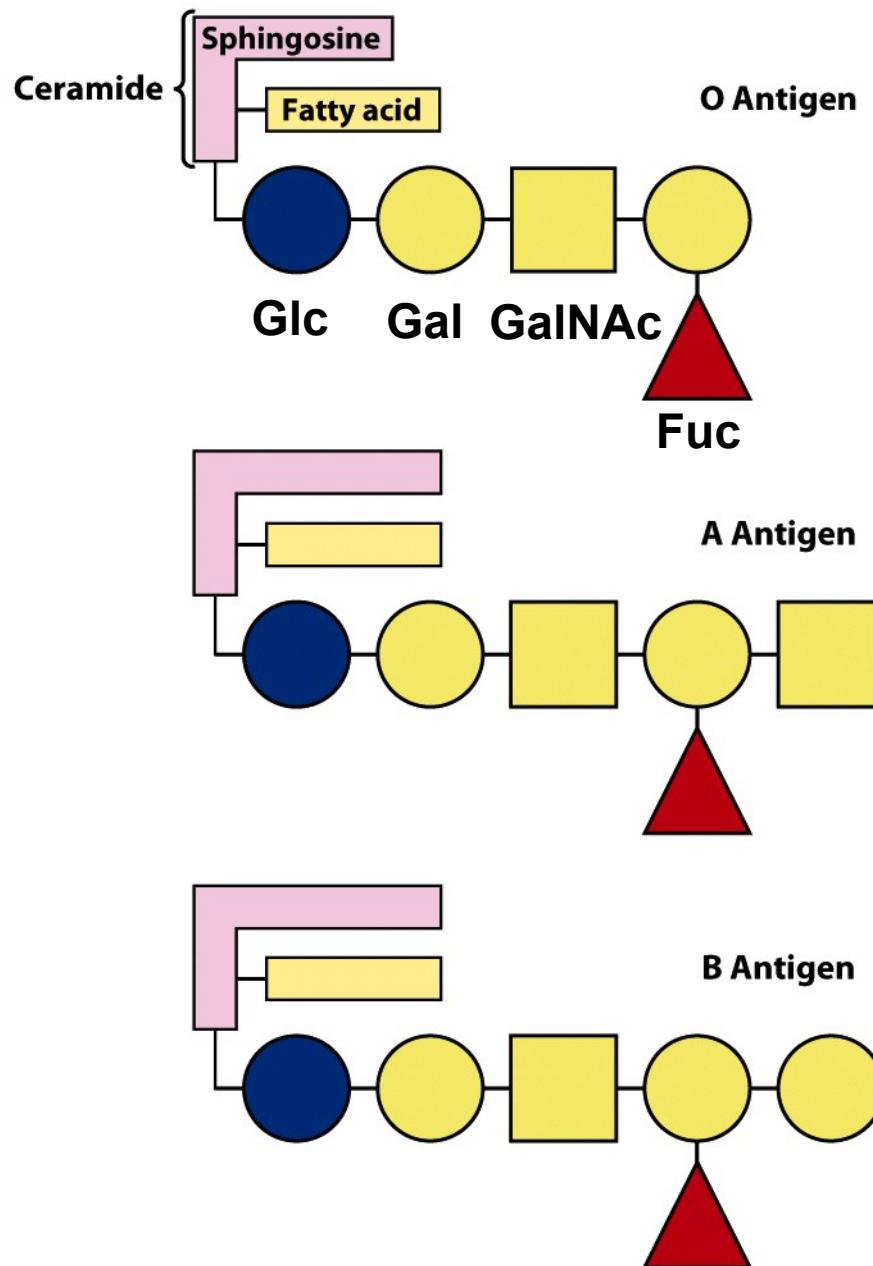
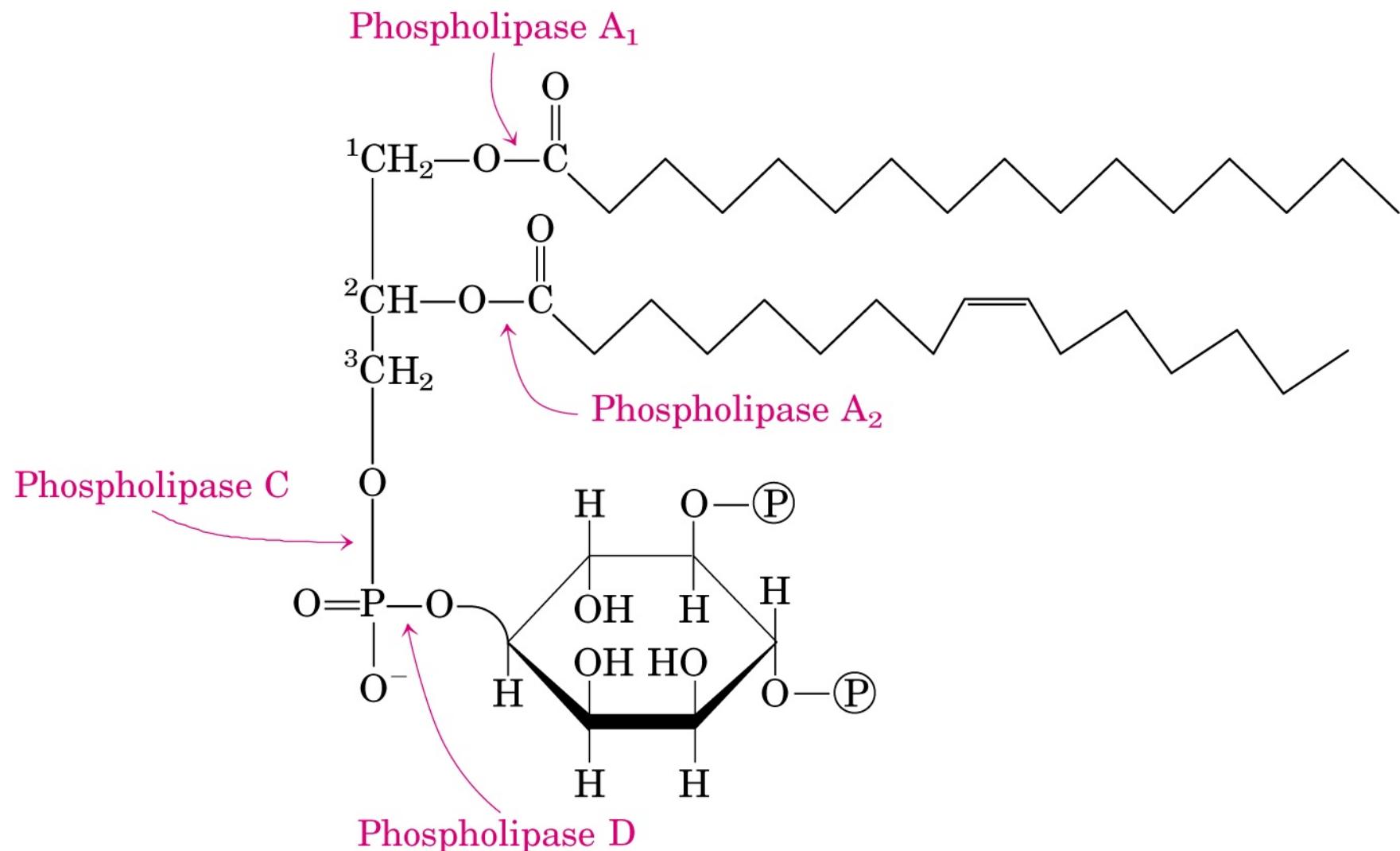


Figure 10-15
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Degradácia fosfolipidov a sfingolipidov prebieha v lyzozómoch



Glykolipidy chloroplastových membrán

- galaktolipidy tvoria 70-80% celkových membrán cievnatých rastlín

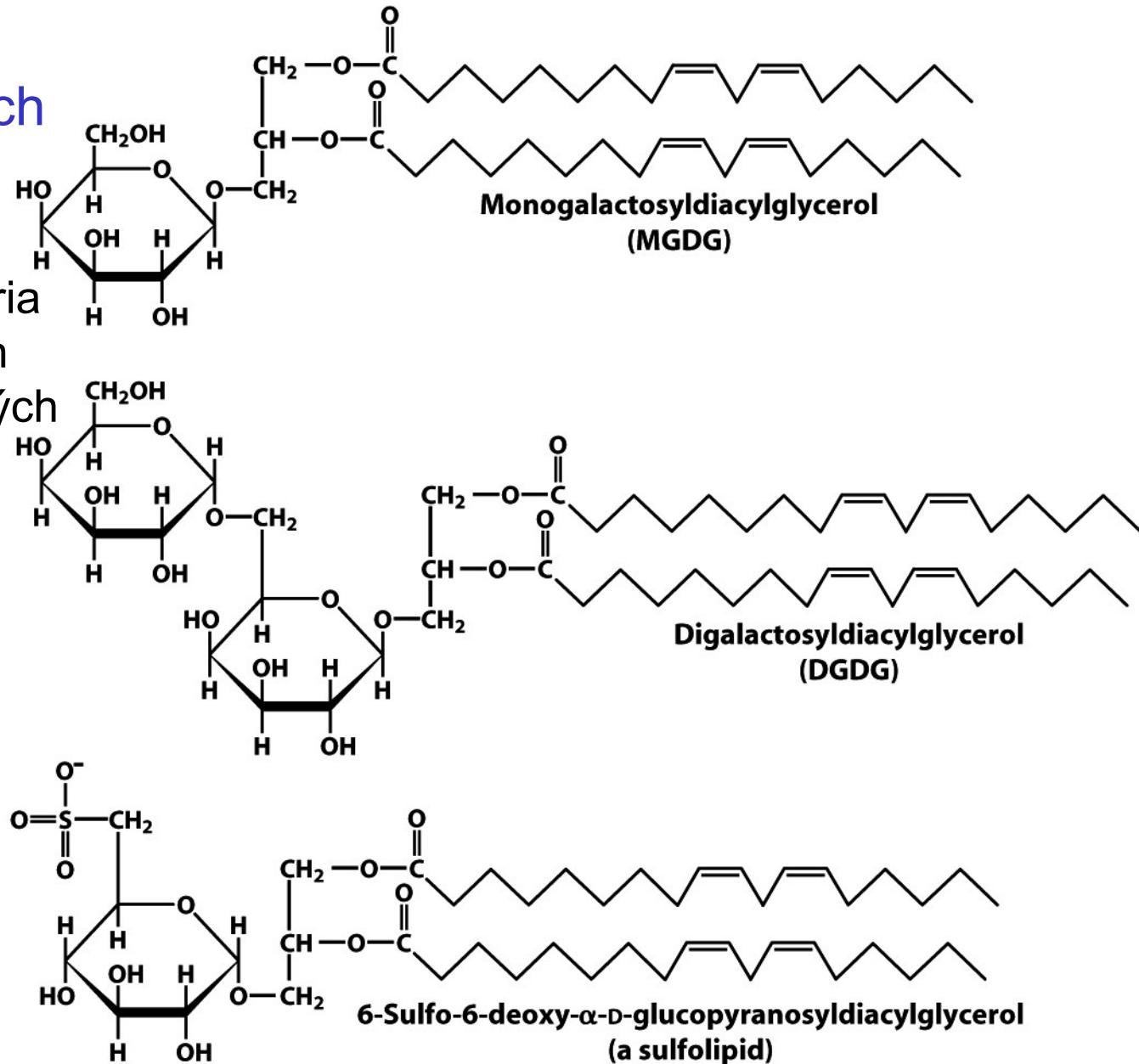


Figure 10-11
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Membránové lipidy archaebaktérií

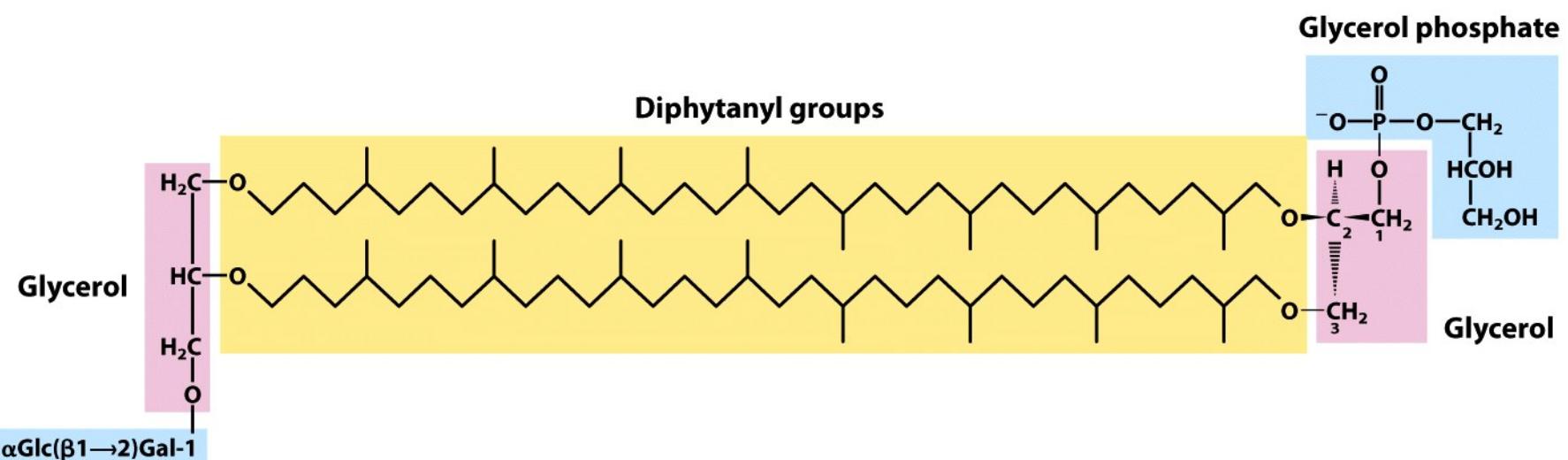
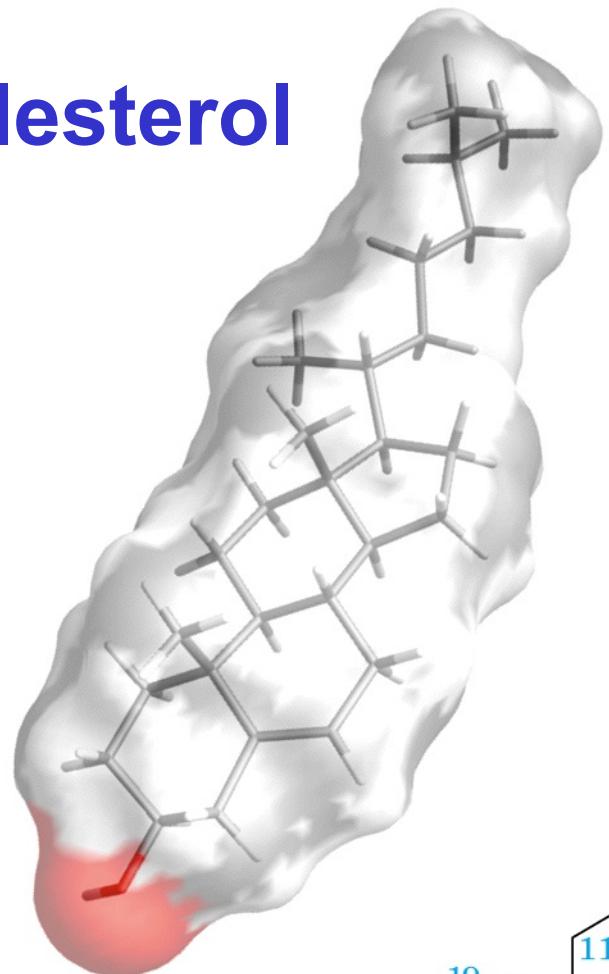


Figure 10-12
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

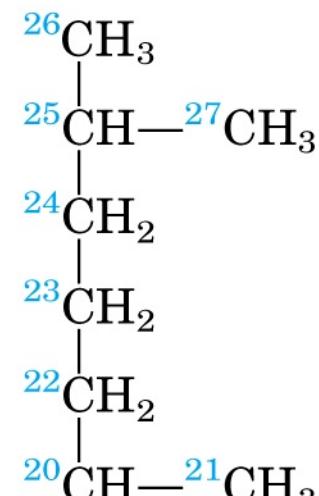
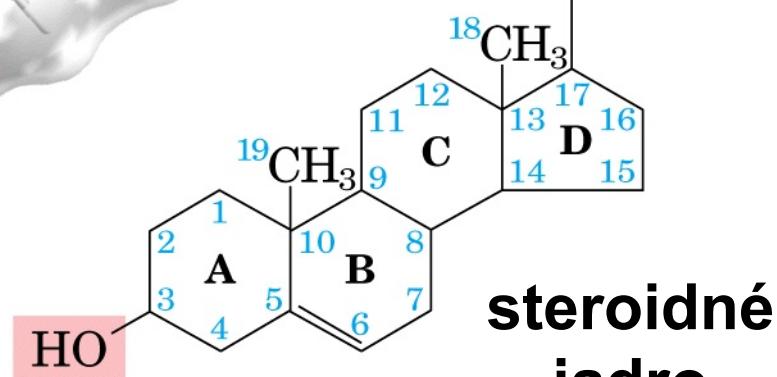
Funkcie lipidov

- **Tuky a oleje** – zásobáreň energie
- **Fosfolipidy a steroly** – hlavná zložka membrán
- **Ďalšie lipidy** –
 - Kofaktory enzymov
 - Prenášače elektrónov
 - Pigmenty
 - Emulzifikátory
 - Hormóny
 - Vnútrobunkové signály

Cholesterol



polárna
hlavička

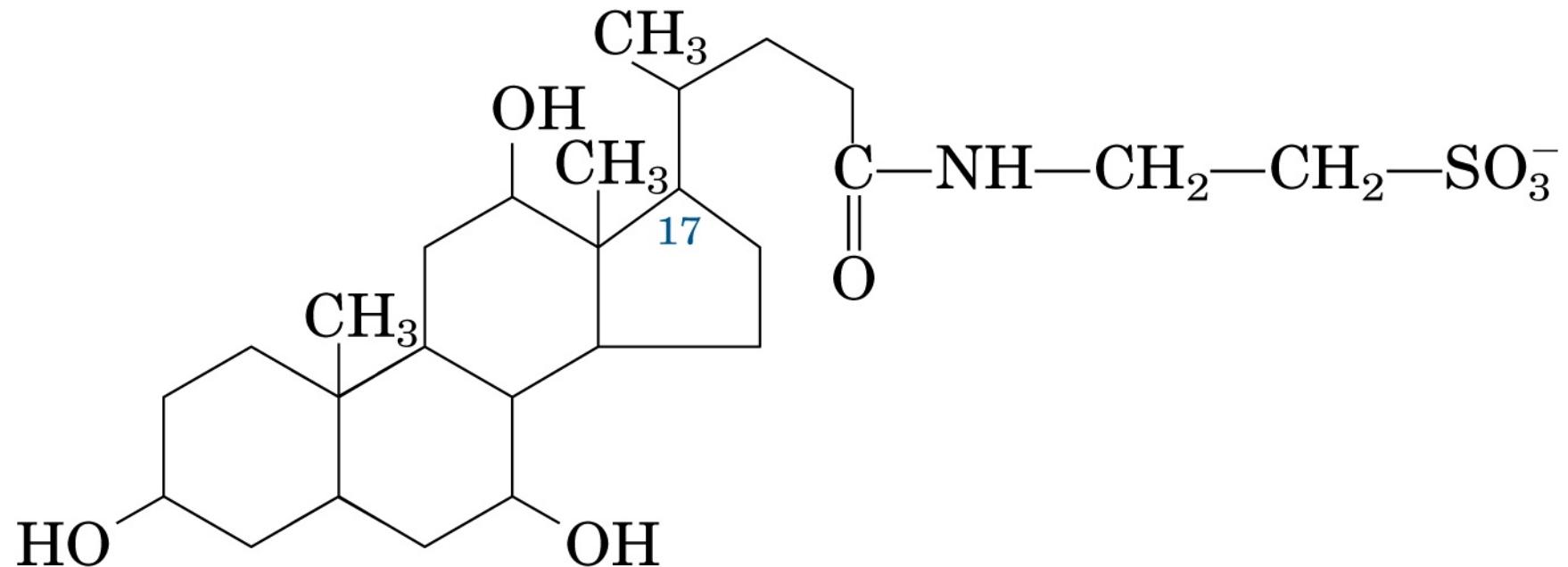


steroidné
jadro

alkylový
bočný
ret'azec

Funkcie lipidov

- **Tuky a oleje** – zásobáreň energie
- **Fosfolipidy a steroly** – hlavná zložka membrán
- **Ďalšie lipidy** –
 - Kofaktory enzymov
 - Prenášače elektrónov
 - Pigmenty
 - Emulzifikátory
 - Hormóny
 - Vnútrobunkové signály

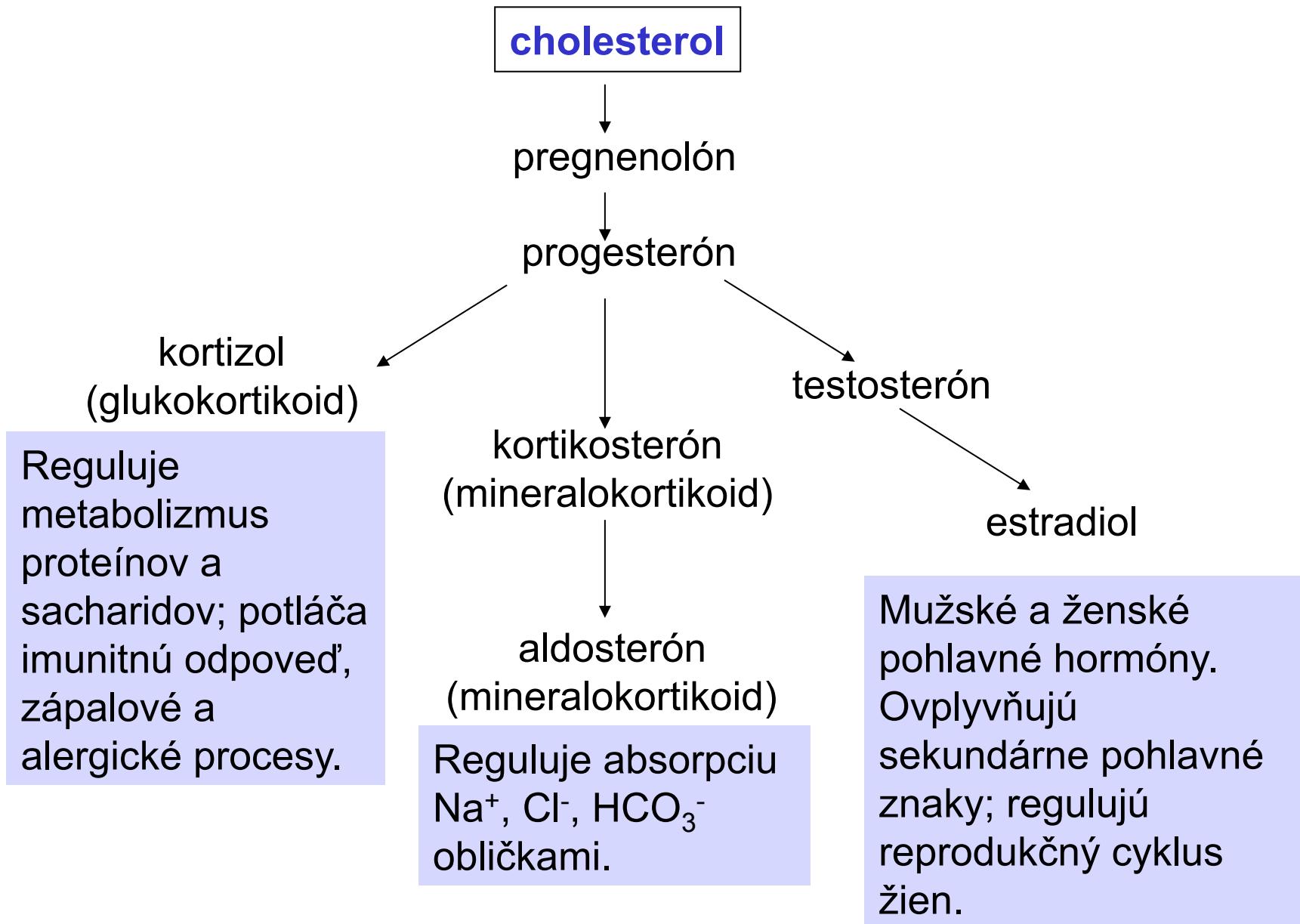


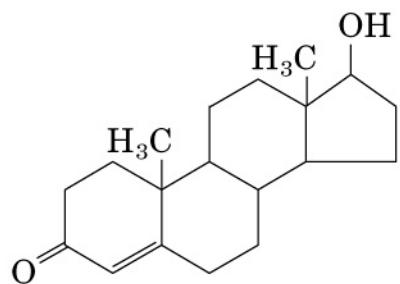
**Kyselina taurocholová
(Žlčová kyselina)**

Ďalšie žlčové kyseliny: **k. cholová, k.deoxycholová,...**

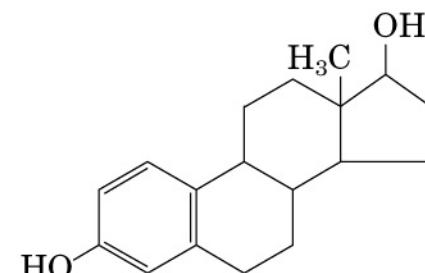
Funkcie lipidov

- **Tuky a oleje** – zásobáreň energie
- **Fosfolipidy a steroly** – hlavná zložka membrán
- **Ďalšie lipidy** –
 - Kofaktory enzymov
 - Prenášače elektrónov
 - Pigmenty
 - Emulzifikátory
 - Hormóny
 - Vnútrobunkové signály

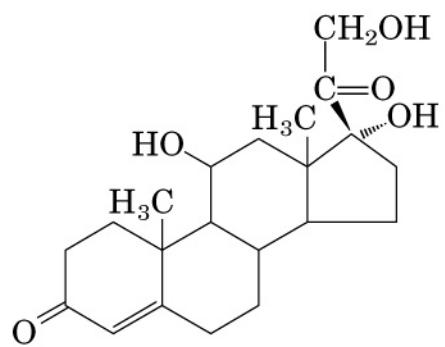




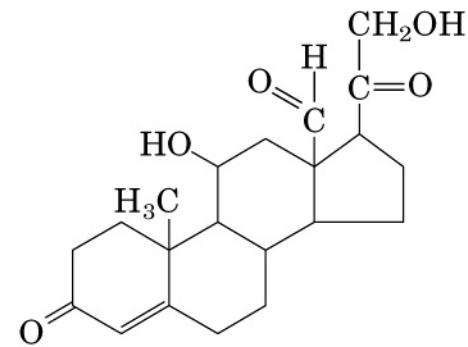
Testosterone



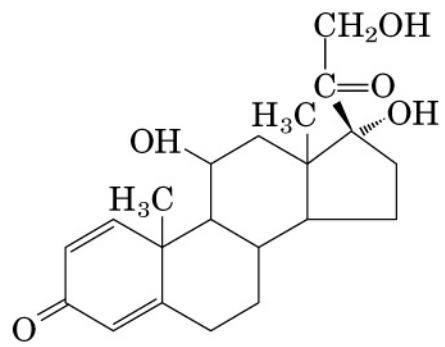
Estradiol



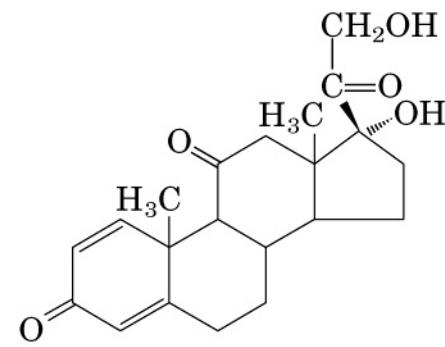
Cortisol



Aldosterone



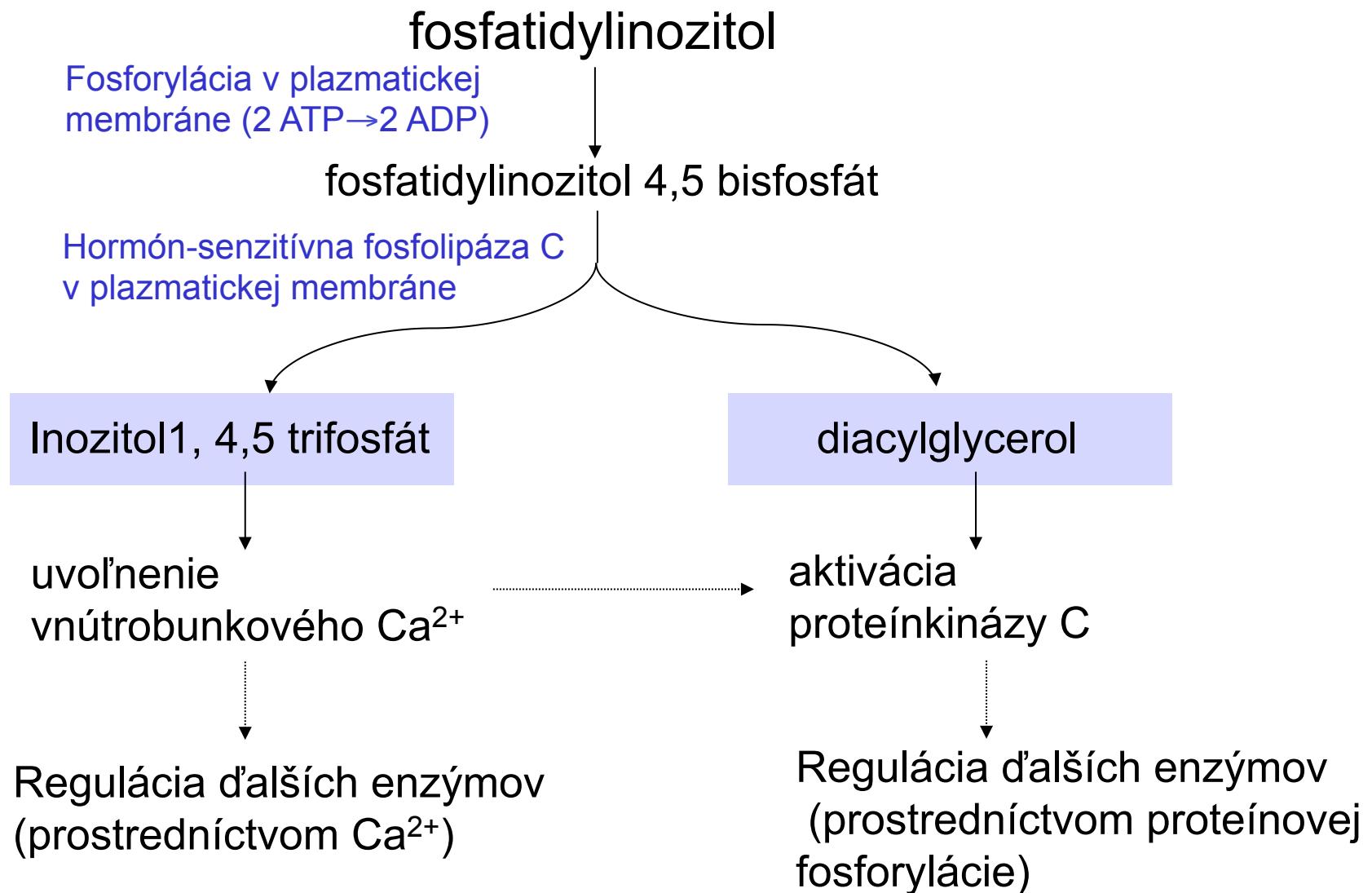
Prednisolone



Prednisone

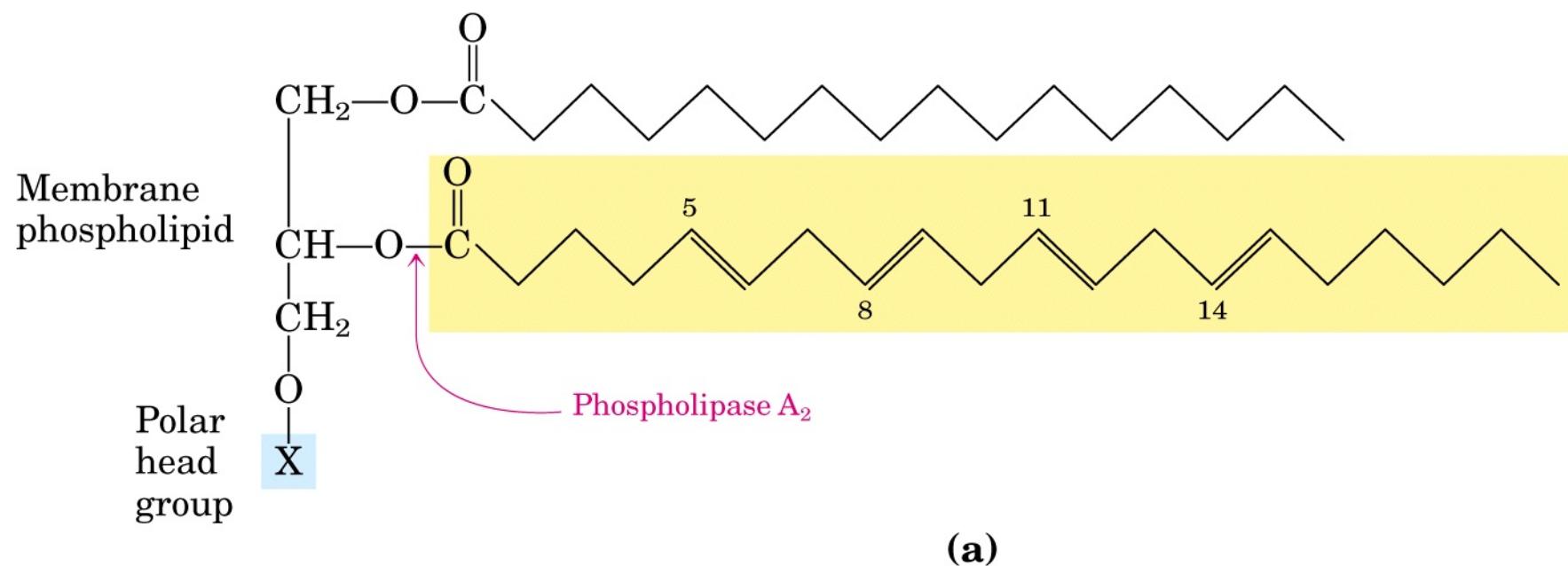
Funkcie lipidov

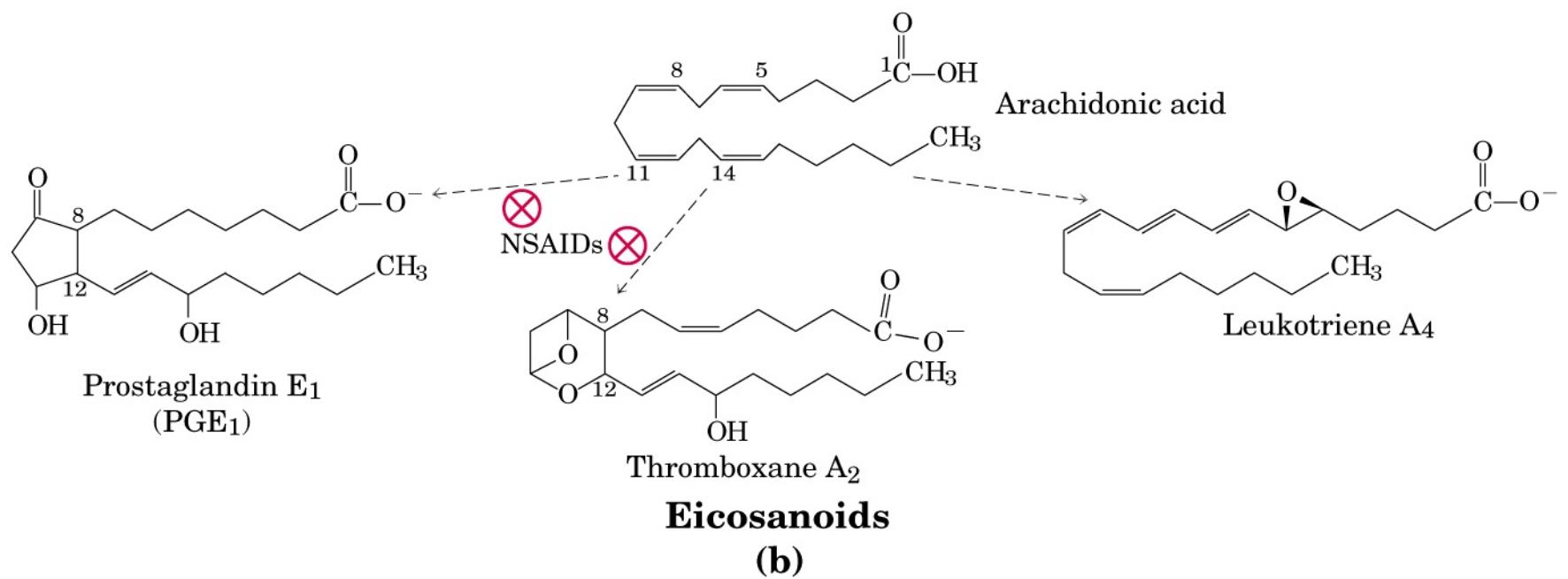
- **Tuky a oleje** – zásobáreň energie
- **Fosfolipidy a steroly** – hlavná zložka membrán
- **Ďalšie lipidy** –
 - Kofaktory enzymov
 - Prenášače elektrónov
 - Pigmenty
 - Emulzifikátory
 - Hormóny
 - Vnútrobunkové signály



Kyselina arachidónová je prekurzorom **eikozanoidov** (eikosi, grécky – 20): **prostaglandínov, tromboxánov, leukotriénov**

Majú rôznorodé funkcie v tkanivách stavovcov: reprodukčná funkcia, zápalové procesy, horúčka, bolest' pri chorobe a poranení, zrážanie a tlak krvi, žalúdočná sekrecia,...

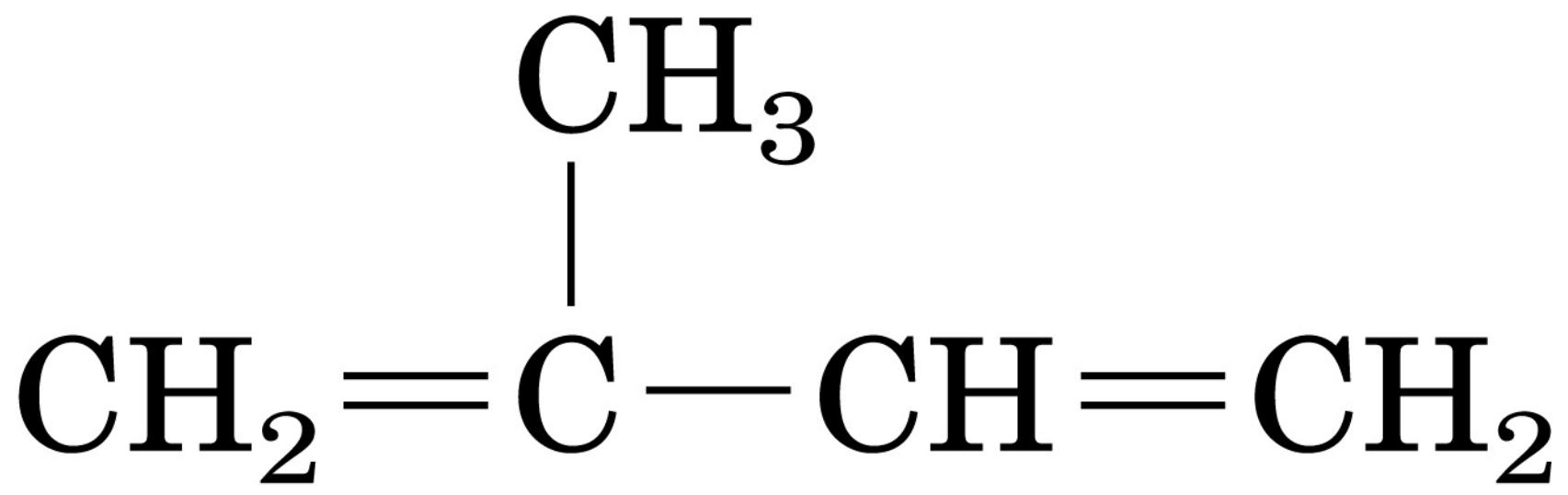




NSAID – nonsteroidal antiinflamatory drugs:
aspirín, ibuprofén...

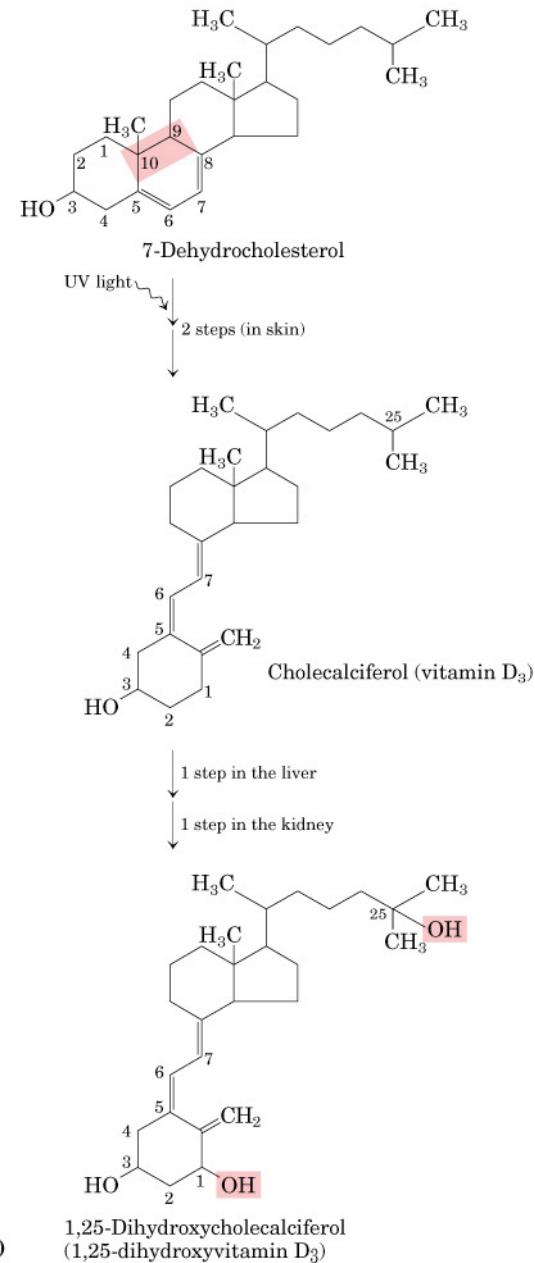
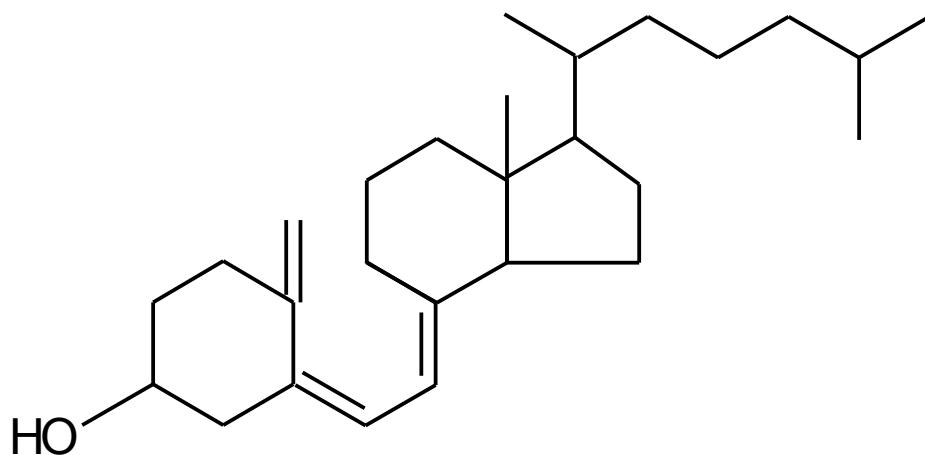
Funkcie lipidov

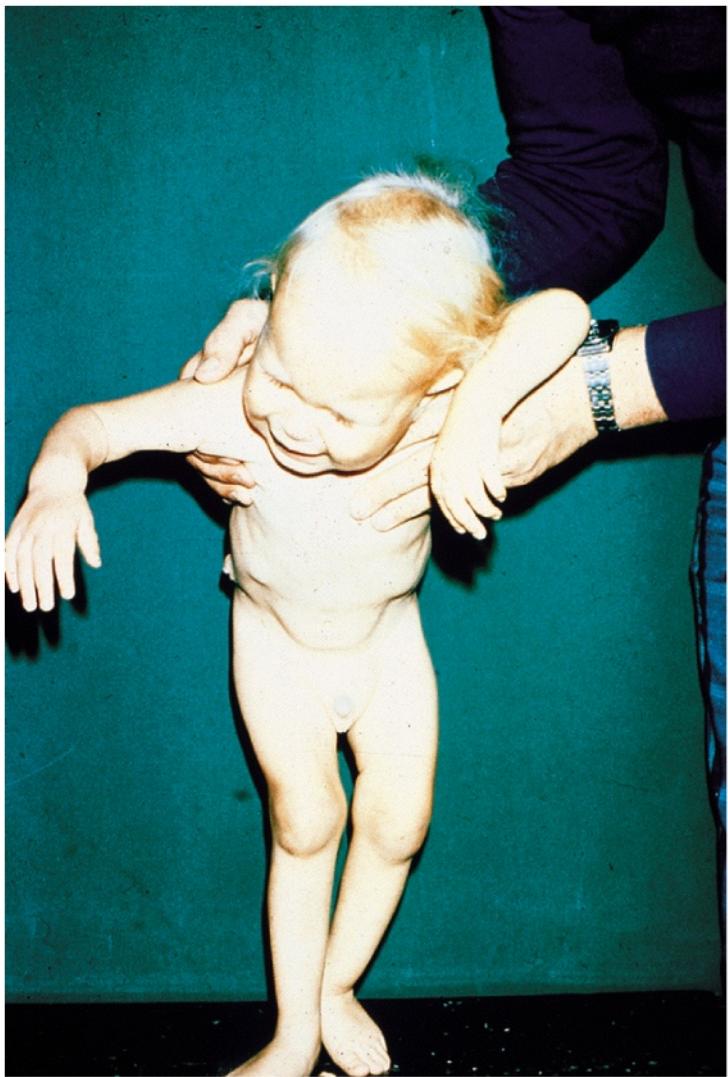
- **Tuky a oleje** – zásobáreň energie
- **Fosfolipidy a steroly** – hlavná zložka membrán
- **Ďalšie lipidy** –
 - Kofaktory enzymov
 - Prenášače elektrónov
 - Pigmenty
 - Emulzifikátory
 - Hormóny
 - Vnútrobunkové signály



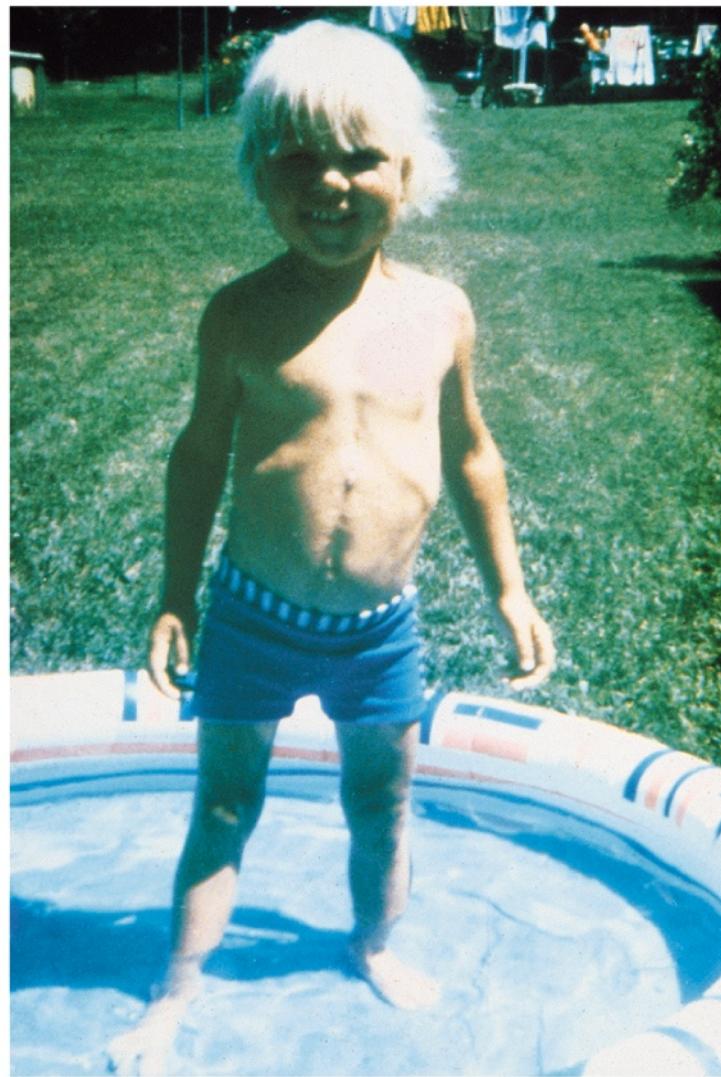
izoprén

Vitamín D₃ (cholekalciferol) : ovplyvňuje metabolizmus vápnika



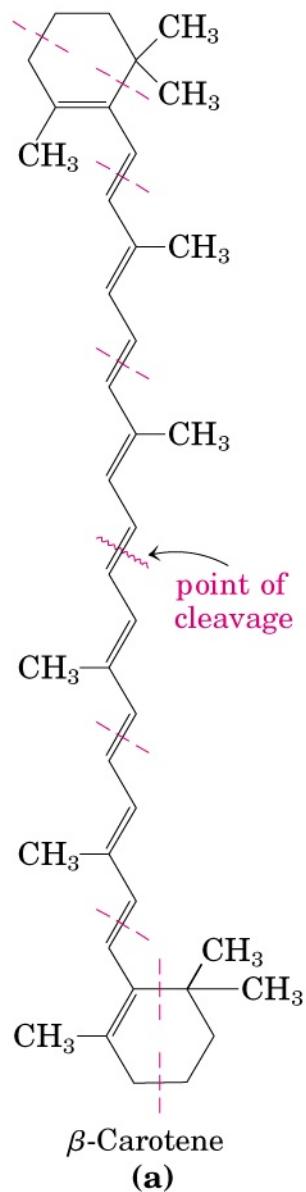


Before vitamin D treatment

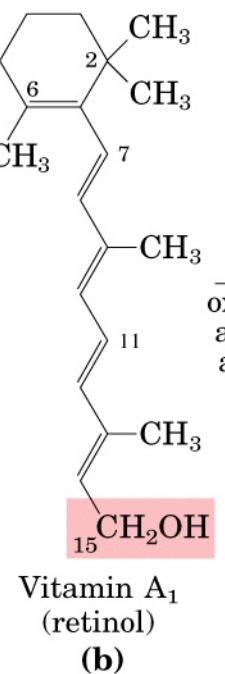


After 14 months of vitamin D treatment

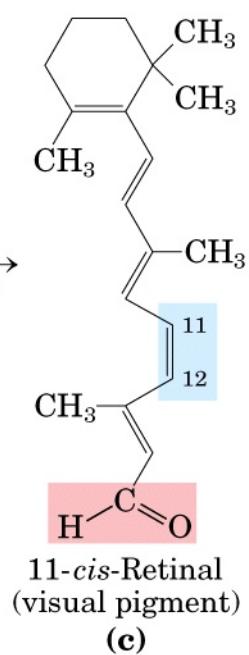
(b)



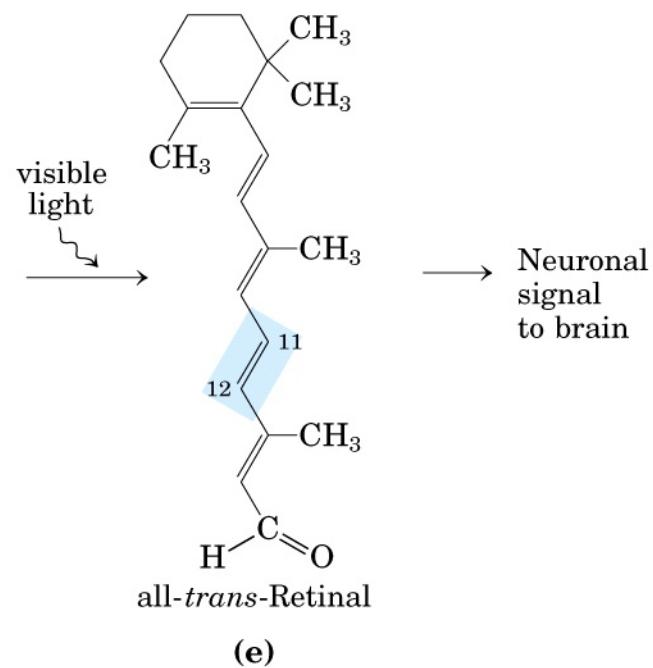
Vitamín A (retinol) : dôležitý pre zrakovú aktivitu

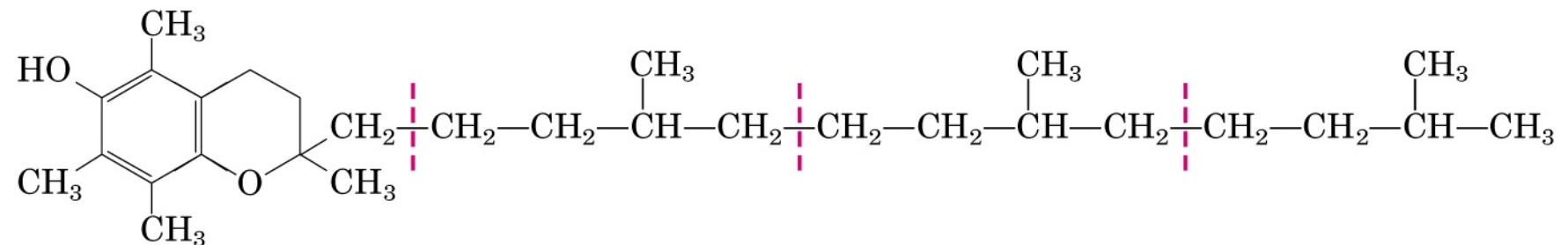


oxidation of
alcohol to
aldehyde

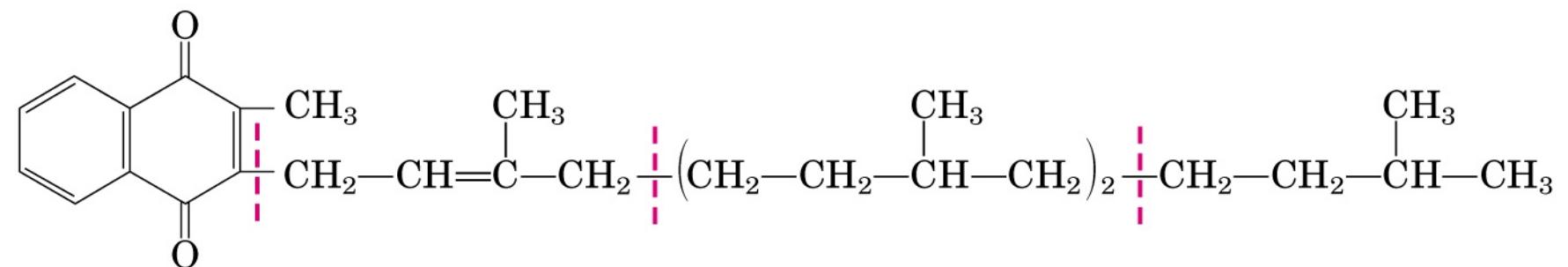


oxidation
of aldehyde
to acid → Retinoic acid (d) → Hormonal signal to epithelial cells

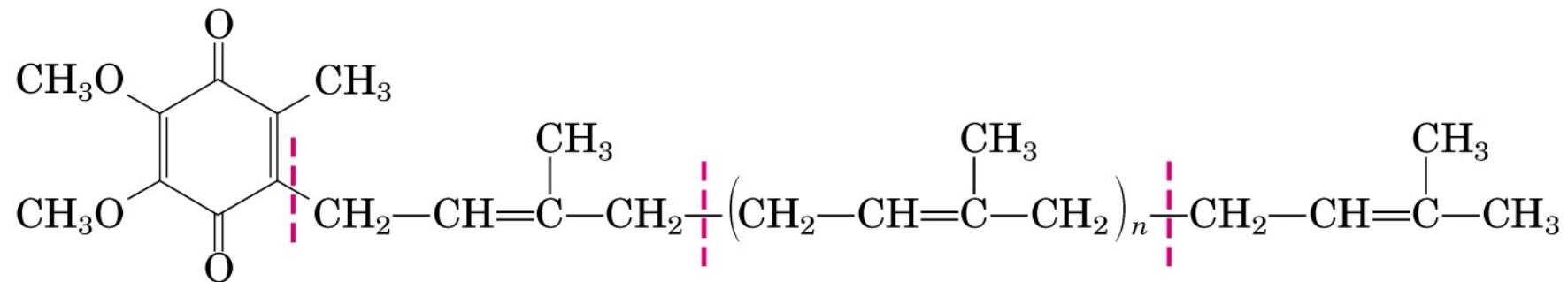




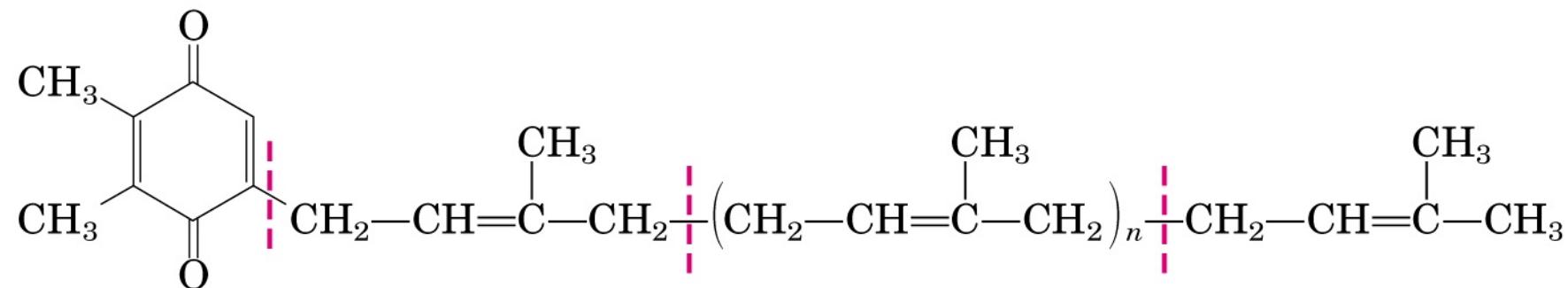
Vitamín E (tokoferoly): antioxidant



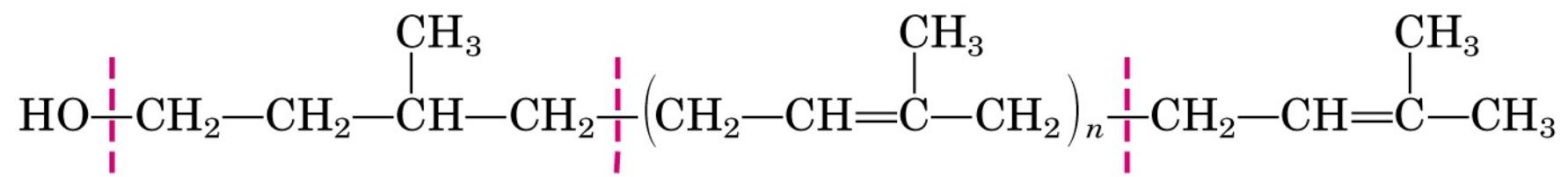
Vitamín K₁ (fylochinón): kofaktor pri zrážaní krvi



Ubichinón: prenášač elektrónov
v mitochondriách (koenzým Q) ($n=4-10$)



Plastoquinón: prenášač elektrónov
v chloroplastoch ($n=4-8$)



Dolichol: prenášač sacharidov
(n=9-22)