

C3181

Biochemie I

08a-Lipidy-Struktura

FRVŠ **1647/2012**

Obsah

- Struktura lipidů, jednoduché a složené lipidy.
- Vlastnosti tuků a fosfolipidů.
- Strukturní aspekty lipidů.
- Biomembrány.

Charakteristika

- Chemická struktura
 - Estery mastných kyselin a alkoholů
 - Amidy mastných kyselin s aminoalkoholem sfingosinem
 - Jiné – podobnost v polaritě - steroly, karotenoidy apod. (někdy zvané *nezmydelnitelné lipidy* – viz dále)
- Polarita
 - Látky nepolární povahy
 - Tzv. „polární lipidy“ – relativní pojem
- Dělení podle struktury
 - Jednoduché
 - Složené
- Dělení podle funkce
 - Zásobní (energetické) – typicky jednoduché, mohou být využity i složené
 - Strukturní – zejména složené, ale i jednoduché (vosky) a primárním posláním zásobní – tuková vrstva

Složení

- Jednoduché
 - Tvořeny jen alkoholem a mastnou kyselinou
 - Tuky – zásobní funkce – estery glycerolu a vyšších mastných kyselin - triglyceridy
 - Vosky – estery vyšších mastných kyselin a vyšších alkoholů
 - Steridy – estery sterolů a vyšších mastných kyselin
- Složené
 - Další skupiny mimo alkohol a mastné kyseliny
 - Fosfátová skupina – fosfolipidy
 - Tzv. báze – navázány na fosfát jako estery
 - Sacharidová složka - glykolipidy
 - Vedle glycerolu zastoupen aminoalkohol sfingosin

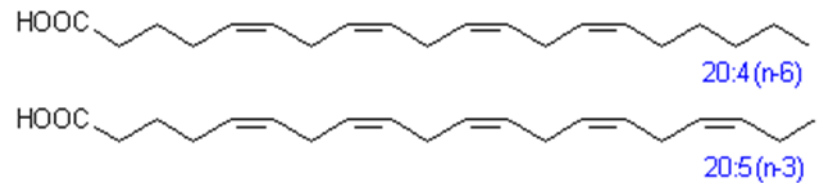
Mastné kyseliny

- Délka řetězce
 - Nižší
 - Vyšší
 - Číslování – pozice
- Charakter řetězce
 - Nasycené
 - Nenasycené
 - Lineární a větvené (metabolity aminokyselin)

Mastné kyseliny

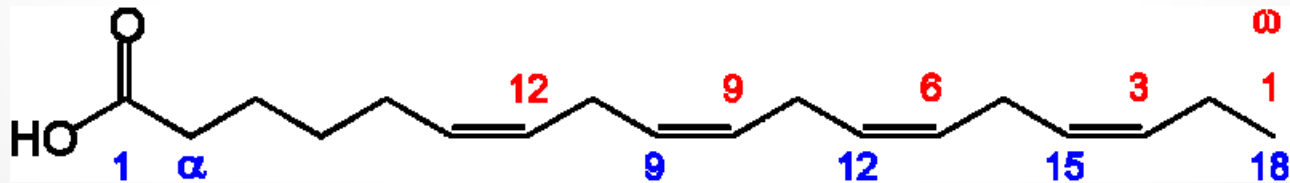
- R-COOH

- schematické vyjádření struktury – $C_m:n(p)$, kde m je počet uhlíků, n počet dvojných vazeb a p pozice



- Číslování posic

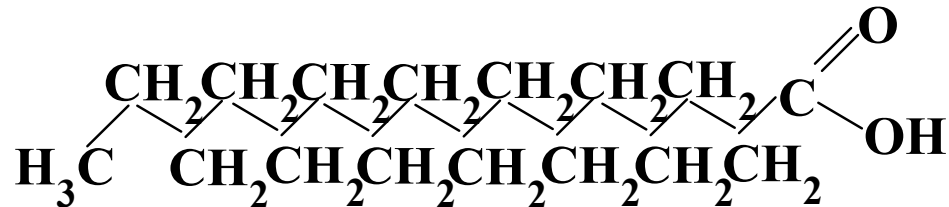
- schematické vyjádření struktury – $C_m:n$, kde m je počet uhlíků a n počet dvojných vazeb



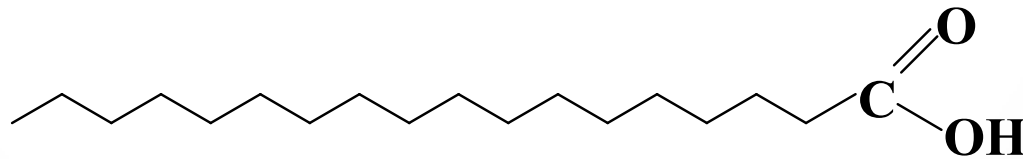
Mastné kyseliny

- R-COOH
 - schematické vyjádření struktury – $C_m:n$, kde m je počet uhlíků a n počet dvojných vazeb
- Dělení dle počtu uhlíků (obvykle sudý, řetězec lineární)
 - Nižší – 4 – 10 C – máselná (butanová), kapronová (hexanová), kaprylová (oktanová), kaprinová (dekanová)
 - Vyšší – 16 – 22 C
- Dělení podle přítomnosti dvojných vazeb – týká se vyšších MK
 - Nasycené – palmitová (hexadekanová, $C_{16}:0$), stearová (oktadekanová, $C_{18}:0$), arachová (eikosanová, $C_{20}:0$)
 - Nenasycené (výše nenasycené)
 - Monoenové (MUFA) – olejová (9-oktadecenová, $C_{18}:1(9)$)
 - Polyenové (PUFA) – linolová, linolenová, arachidonová
- Neesenciální a esenciální
 - Nasycené, nenasycené – od ω -7
 - Výše nenasycené – do ω -7

Nasyčené



K. PALMITOVÁ

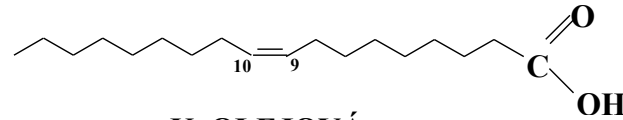


K. STEAROVÁ

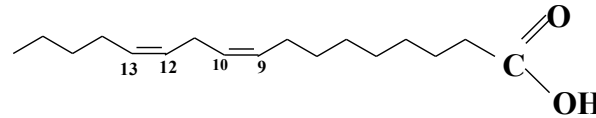


Nenasycené

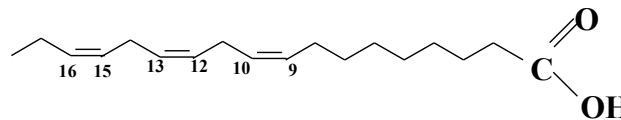
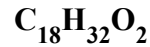
Formální struktura
Cis-izomery



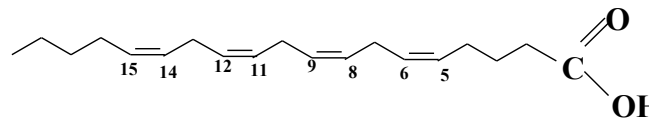
K. OLEJOVÁ



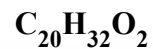
K. LINOLOVÁ



K. LINOLENOVÁ

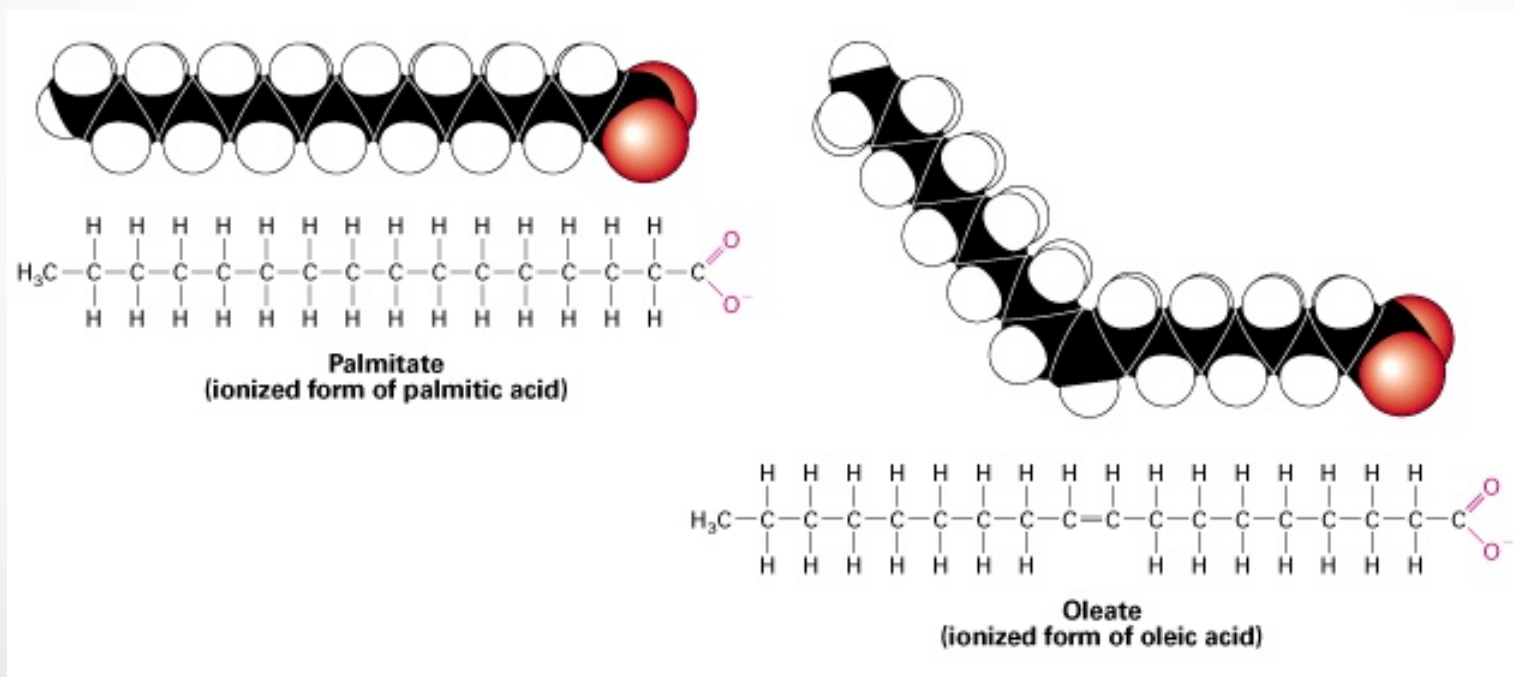


K. ARACHIDONOVÁ



Geometrie řetězců

- Srovnání kys. palmitové a olejové (cis)
- (trans – elaidová, bližší nasyceným)



Geometrie řetězců

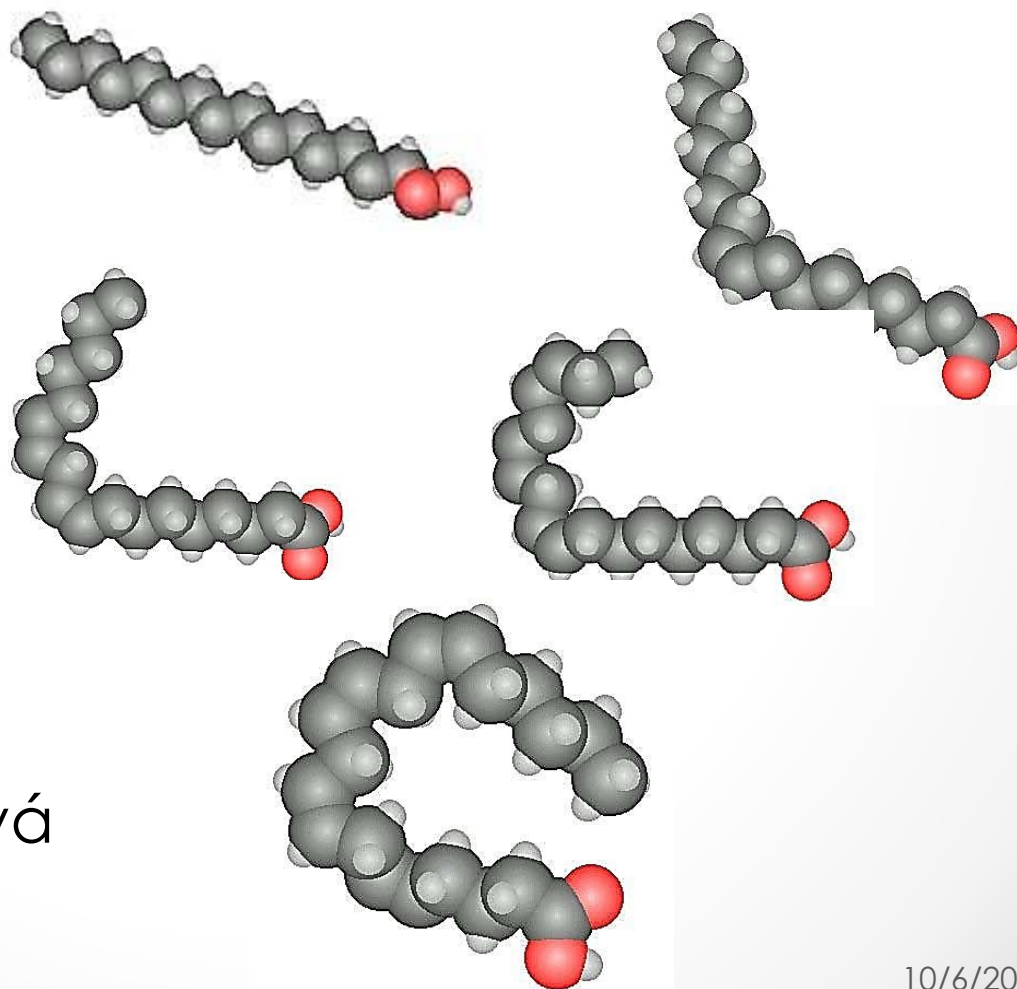
- Kys. palmitová

- Kys. olejová

- Kys. linolová

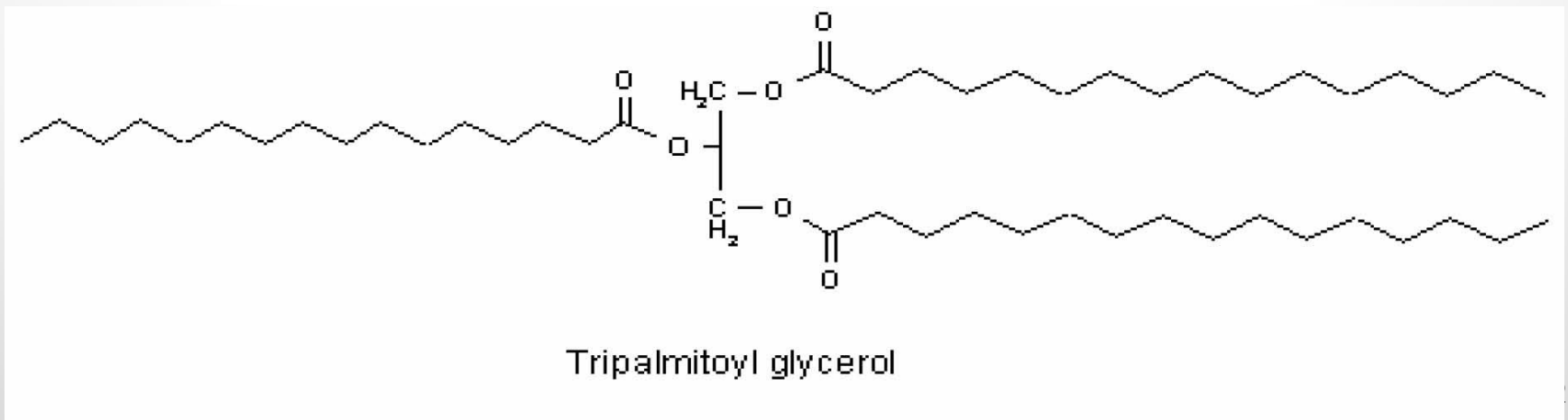
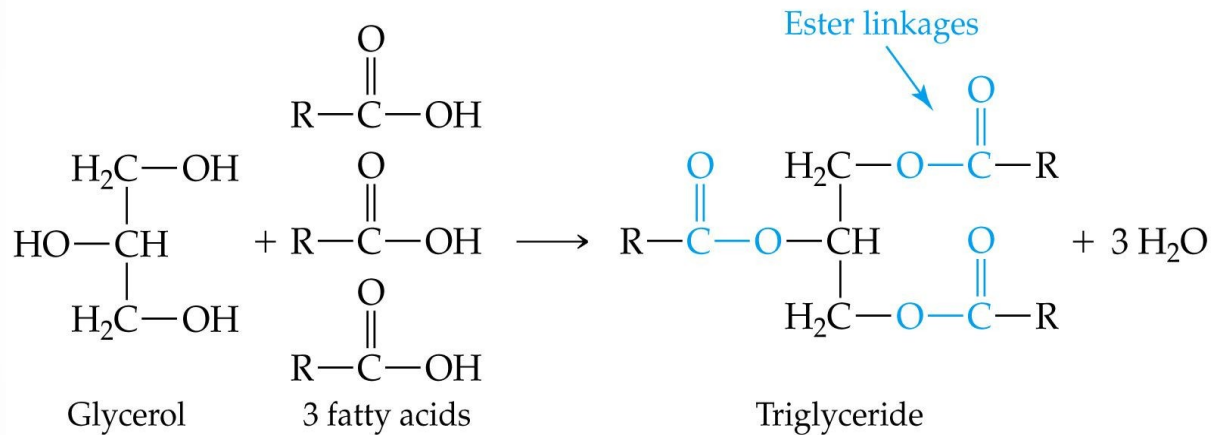
- Kys. linolenová

- Kys. arachidonová



Tuky

- Triglyceridy mastných kyselin



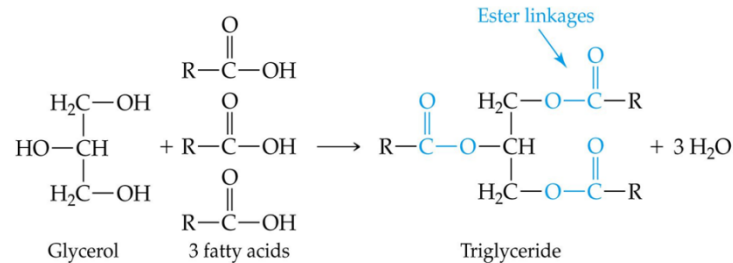
Tuky

- Vyhraněný nepolární charakter, tzv. neutrální lipidy
- Významná komodita
 - Potravinářství
 - Tukový průmysl
- Kvalitativní ukazatele
 - Číslo kyselosti, esterové, zmýdelnění – mg KOH/g
 - Číslo jodové – g I/100 g (adice Ibr) – počet násobných vazeb
 - Číslo hydroxylové a rhodanové (polyeny)
- Žluknutí
 - Hydrolýza
 - Oxidace

Tuky

- Hydrolýza tuků

- Zásaditá – mýdla
- Kyselá
- enzymová



- Fázový přechod – konzistence

- Závisí na
 - Délce řetězce
 - Počtu násobných vazeb, izomerii

- Ztužování tuků

- Katalytická hydrogenace, adice H₂
- Změna konzistence, trvanlivost
- Další produkty podle způsobu – trans UFA

Vosky

- Estery mastných kyselin a vyšších jednosytných alkoholů
 - Výrazně nepolární
- Výskyt a funkce (ochranná)
 - Hmyz - včelí vosk, triakontylpalmitát, myricylpalmitát, $C_{15}H_{31}CO.OC_{30}H_{61}$
 - Vorvaňovina, hexadecylpatmitát, cetylpalmitát $C_{15}H_{31}CO.OC_{16}H_{33}$
 - Karnaubský vosk, myricylcerotát, $C_{25}H_{51}CO.OC_{30}H_{61}$, E903
 - palma *Copernicia cerifera*
- Technologické využití
 - Průmysl, potravinářství
 - Kosmetika (Vosk XXXX s obsahem **nejkvalitnějších karnaubských vosků** je tím nejlepším, co můžete svému vozu dopřát).
 - Farmacie (masti)

Steridy

- Estery sterolů s vyššími mastnými kyselinami
 - Transportní metabolity
 - Složky lipoproteinů

Složené lipidy

- Dělení podle typické komponenty
 - Fosfolipidy, fosfatidy
 - Glykolipidy
- Dělení podle alkoholu
 - Glycerol
 - Sfingosin

Glycerolfosfatidy

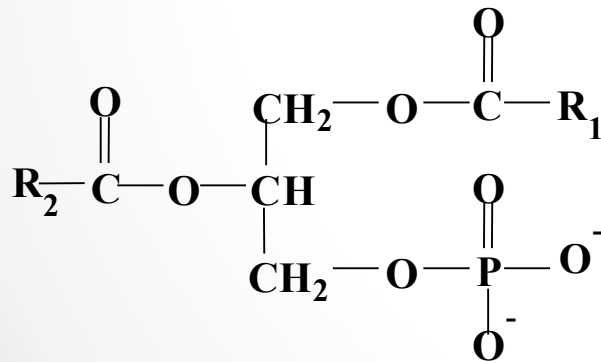
Mateřská látka

diacylglycerolfosfát

„Báze“ – esterově

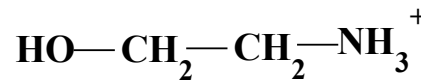
na fosfátu

etanolamin - kolamin

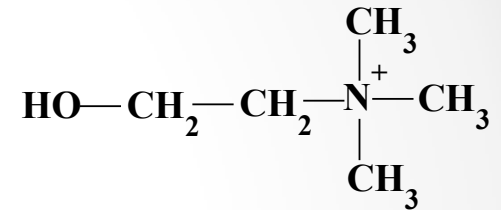


K. FOSFATIDOVÁ

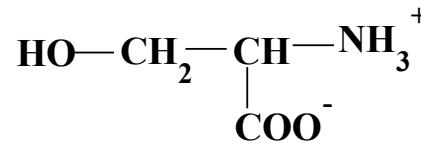
1,2-diacyl-glycerol-3-fosforečná k.



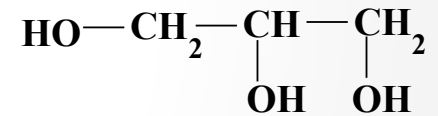
ETHANOLAMIN



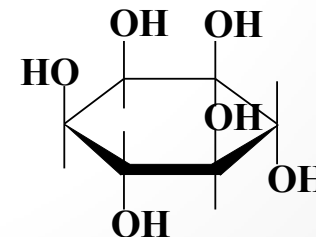
CHOLIN



SERIN



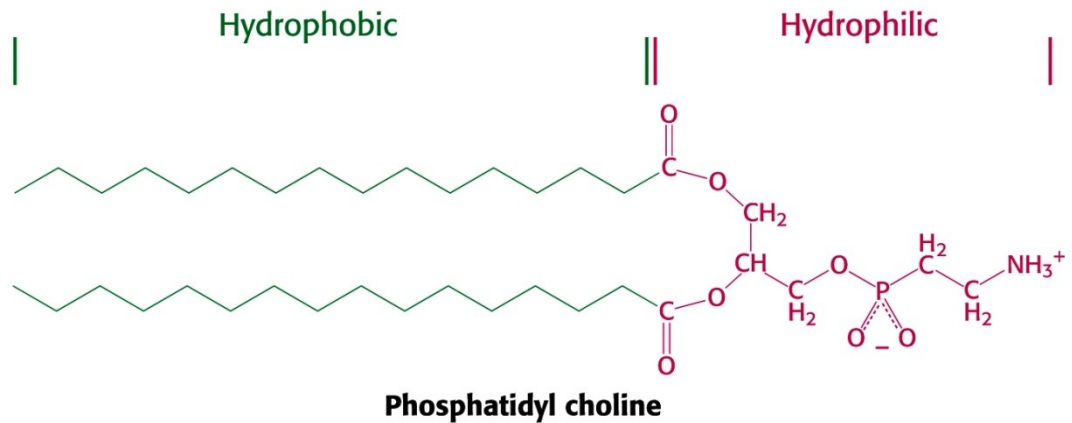
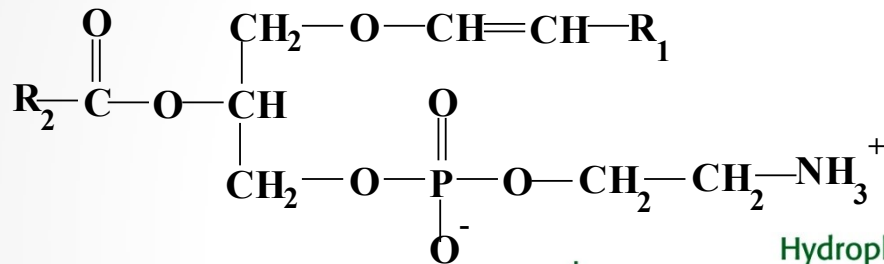
GLYCEROL



INOSITOL

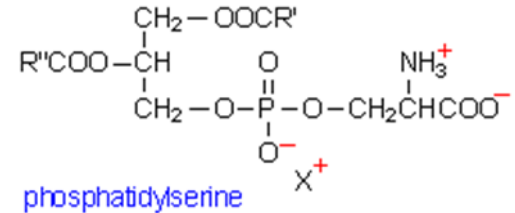
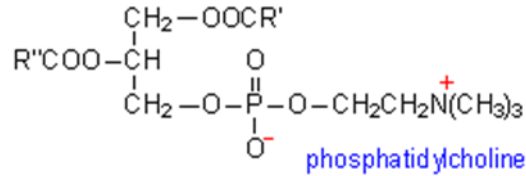
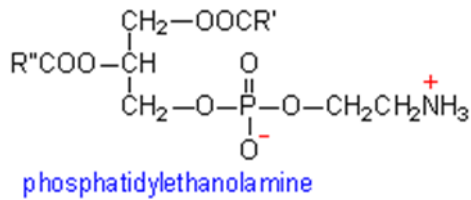
Glycerolfosfatidy

Fosfatidyletanolamin – PE – kefalin



Polárně-nepolární (amfifilní)
charakter PE

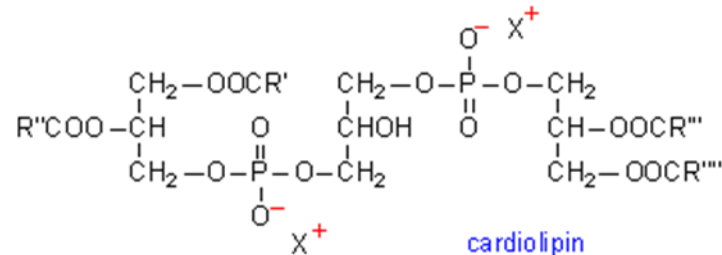
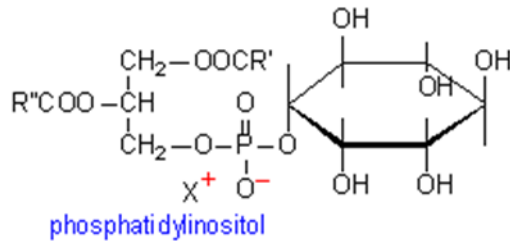
Glycerolfosfatidy



• PE – kefalin

PC – lecitin

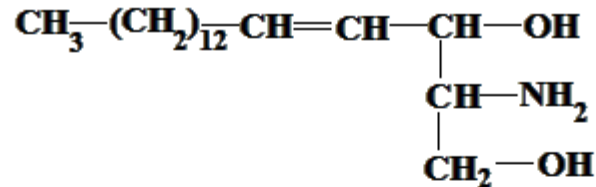
PS



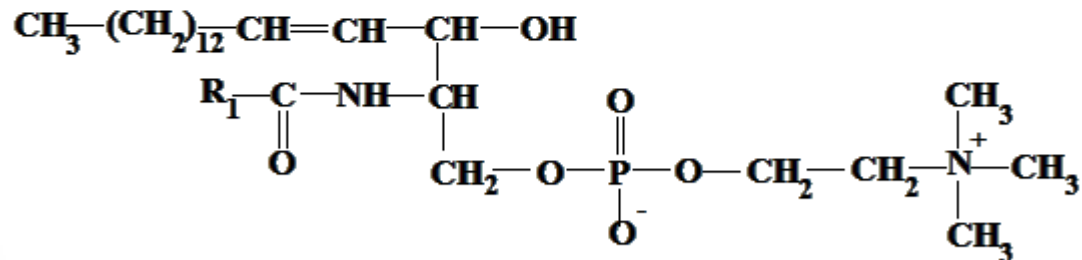
• PI

DPG - kardiolipin

Sfingolipidy



SFINGOSIN

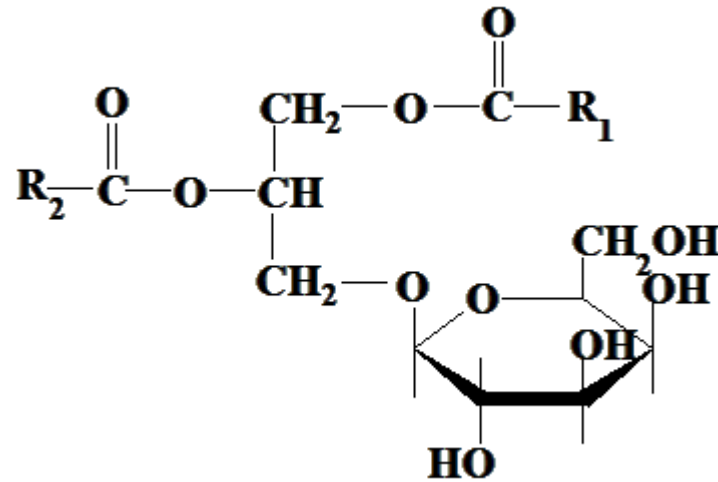


SFINGOMYELIN

- Obsahují aminoalkohol sfingosin místo glycerolu.
 - Mastná kyselina je zde amidicky vázána (takový amid se nazývá obecně **ceramid**). Ceramidy se zřídka vyskytují volné, jsou to meziproducty pro syntézu sfingofosfatidů sfingoglykolipidů.

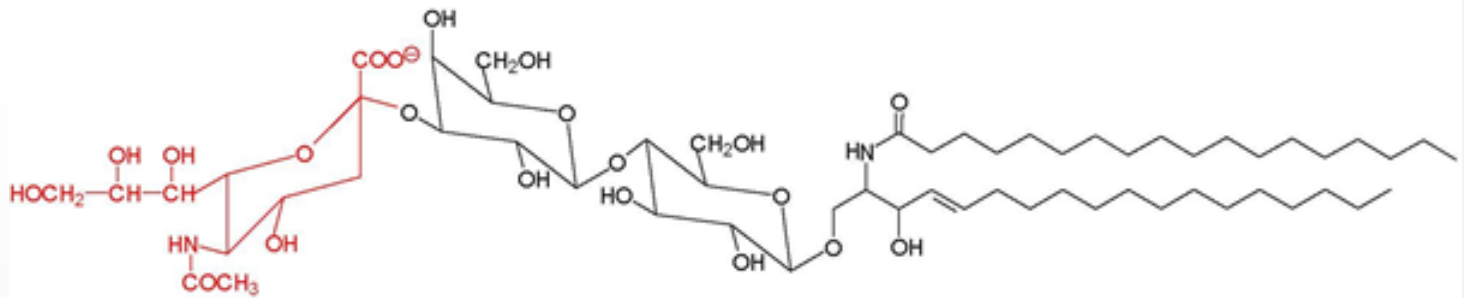
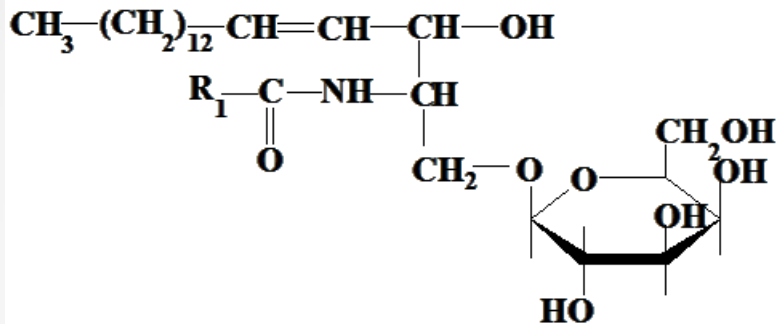
Glykolipidy

- Skupina lipidů charakterisovaná výskytem sacharidové složky, alkoholem je glycerol nebo sfingosin.



- Příklad glycerolglykolipidu (diacylglycerolgalaktosid)
 - Výskyt u bakterií

Sfingolipidy

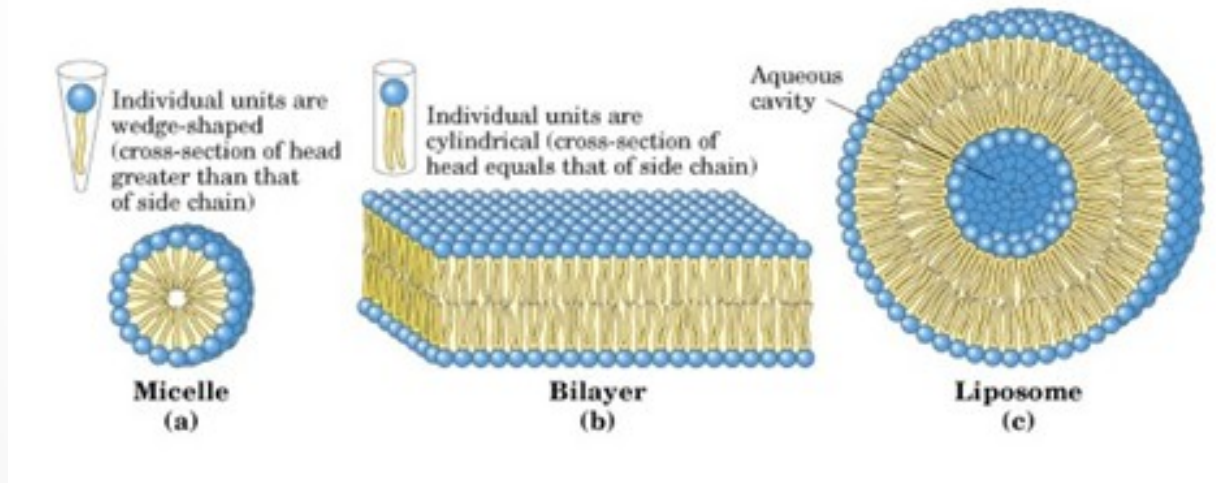


- Příklad sfingoglykolipidu – cerebrosid a gangliosid
 - Nervová tkáň

Strukturní vlastnosti složených lipidů

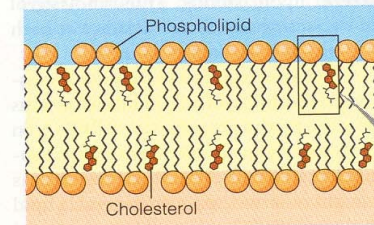
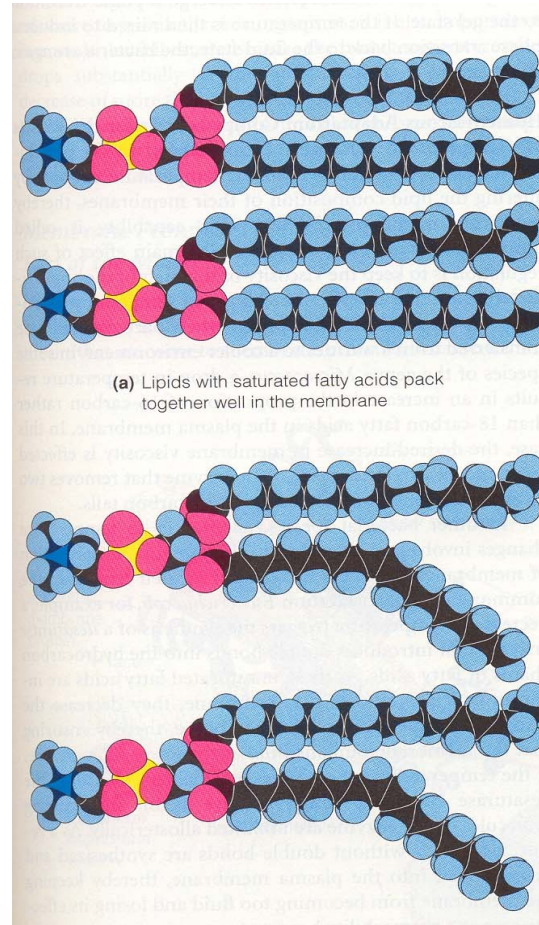
- Amfipatické vlastnosti složených lipidů jsou podmínkou vytváření útvarů charakterisovaných jako **micely**, z nichž pak jsou odvozeny základní struktury **biomembrán**.

Lipid Bilayers

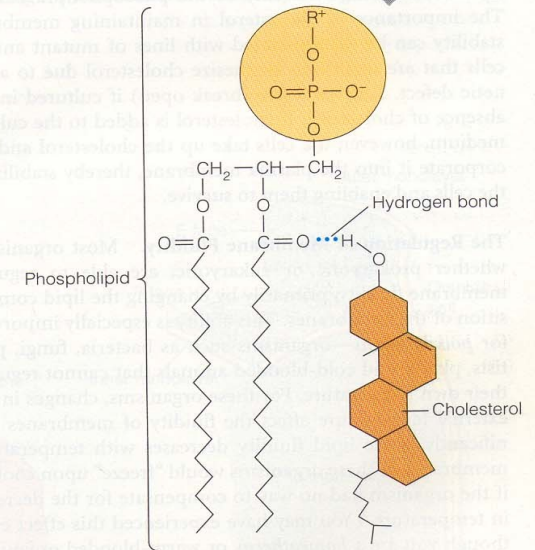


- Příklad struktur založených na vlastnostech „polárních“ lipidů, např. fosfolipidů

Struktura biomembrán



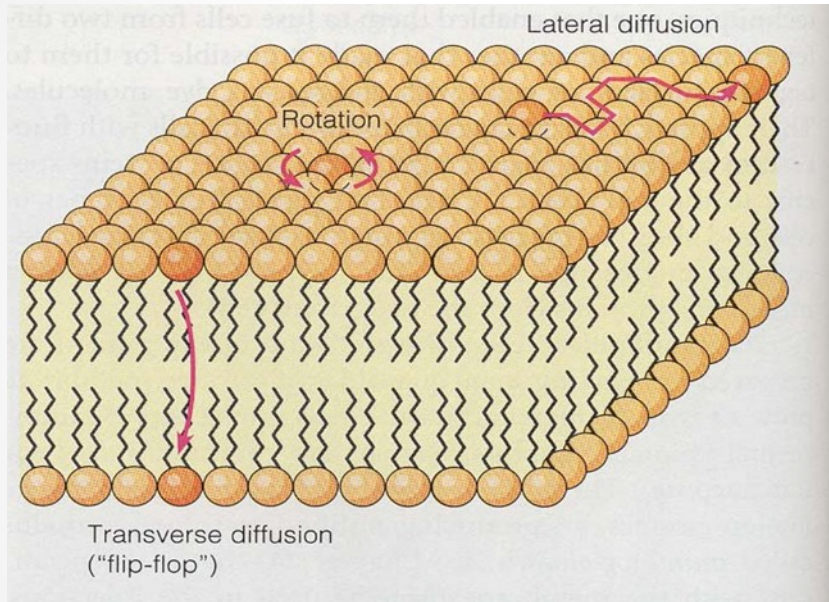
(a) Cholesterol in plasma membrane



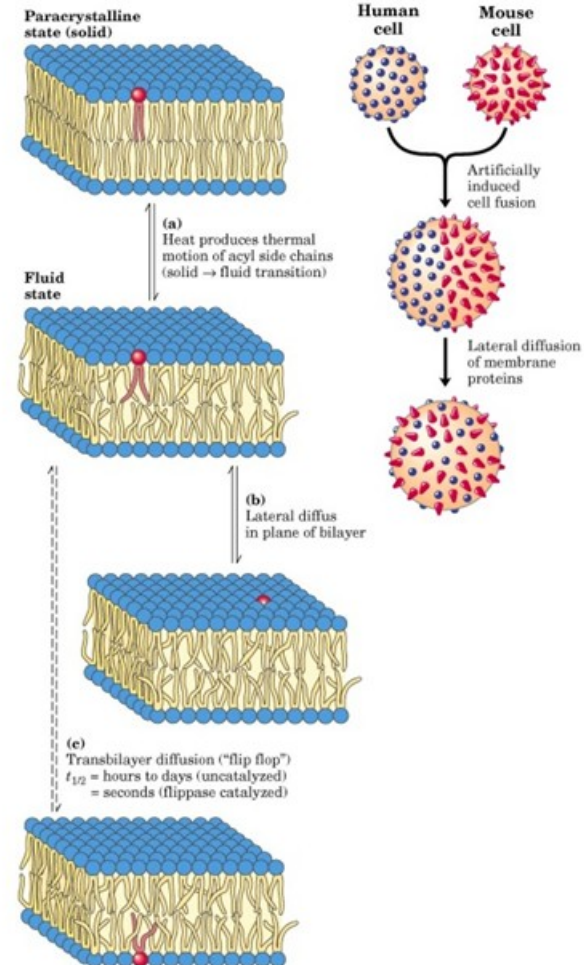
- Komponenty biomembrán

- Nenasycené MK – disorder
- Cholesterol - rigidita

Vlastnosti biomembrán



Bilayer Diffusion

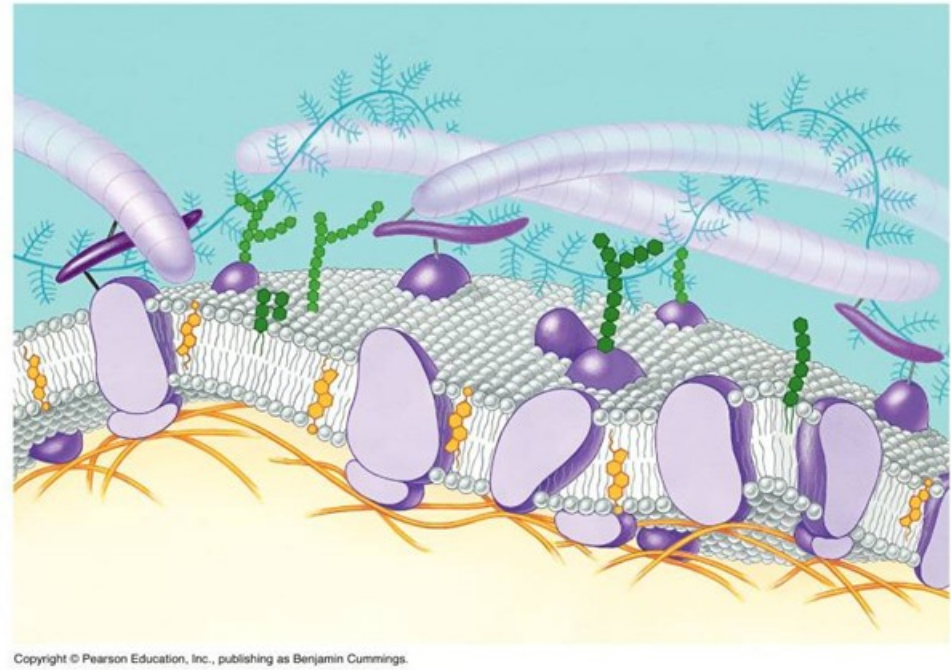
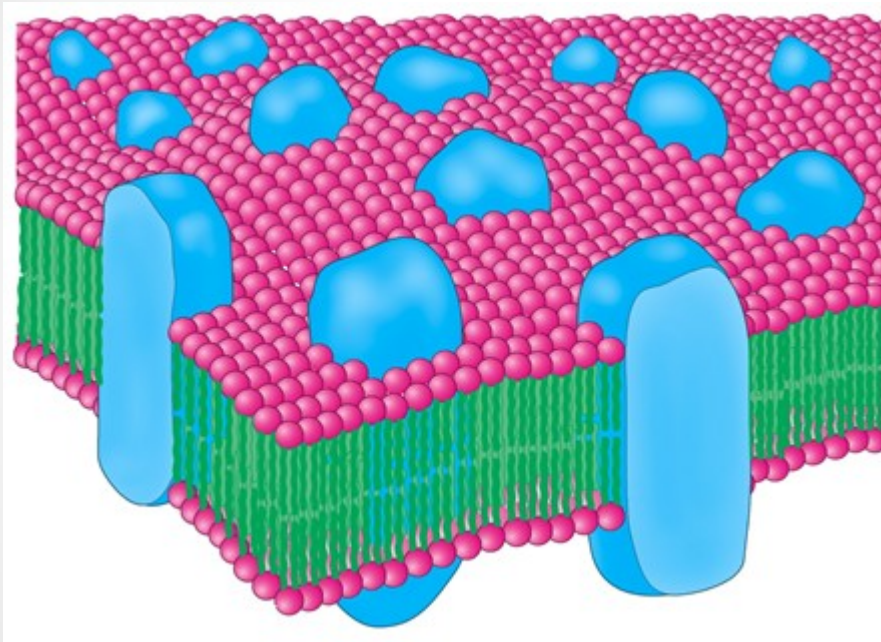


- Dynamika membránových komponent

Komponenty membrán

Membrána	proteiny, %	lipidy, %	sacharidy, %	
cytoplazmatická	49	43	8	
jaderná	59	35	2	
mitochondriální vnější	52	46	2	
mitochondriální vnitřní	76	23	1	
myelinová	18	79	3	
Lipid (%)	erythrocyt	myelin	mitochondrie	E.coli
fosfatidylcholin	19	10	39	0
fosfatidylethanolamin	18	20	27	65
fosfatidylglycerol	0	0	0	18
kardiolipin	0	0	23	12
sfingomyelin	18	9	0	0
glykolipidy	10	26	0	0
cholesterol	25	26	3	0

Fluidně mosaikový model

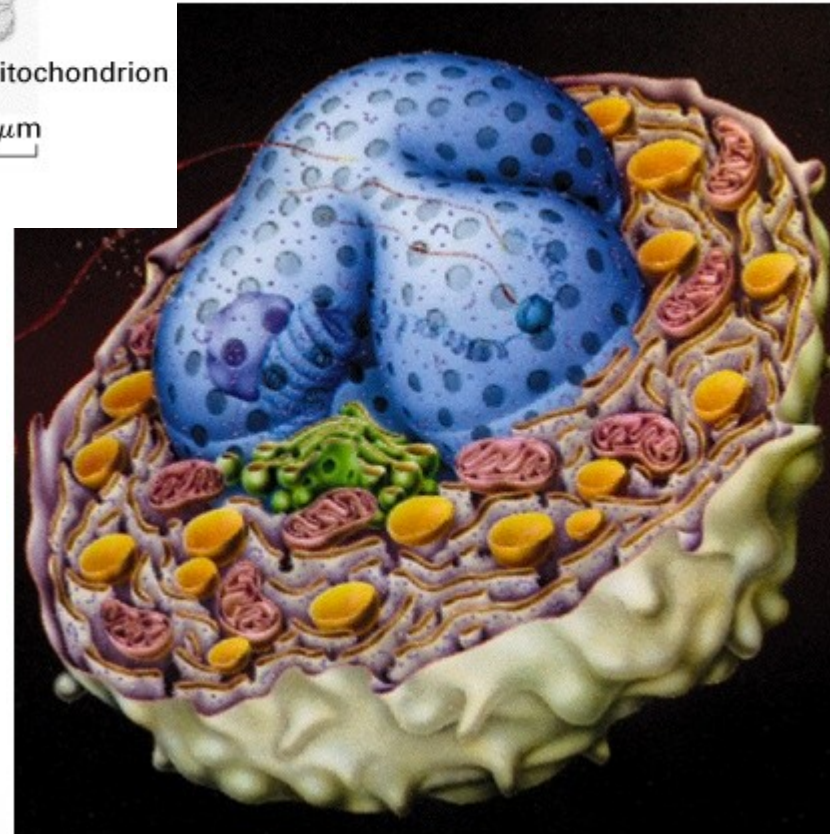
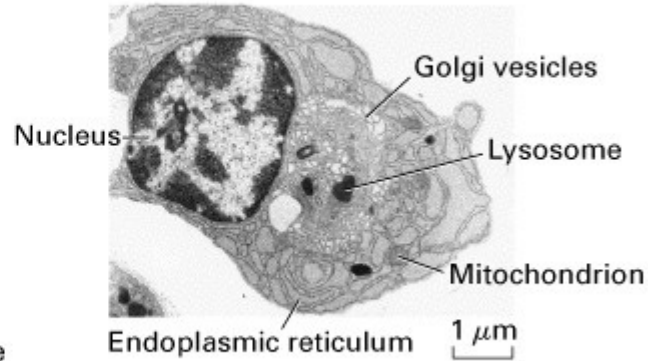
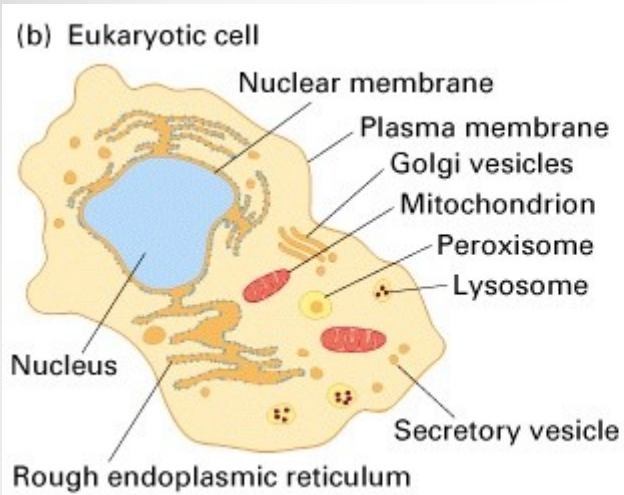


- Polotuhá membrána

Funkce biomembrán

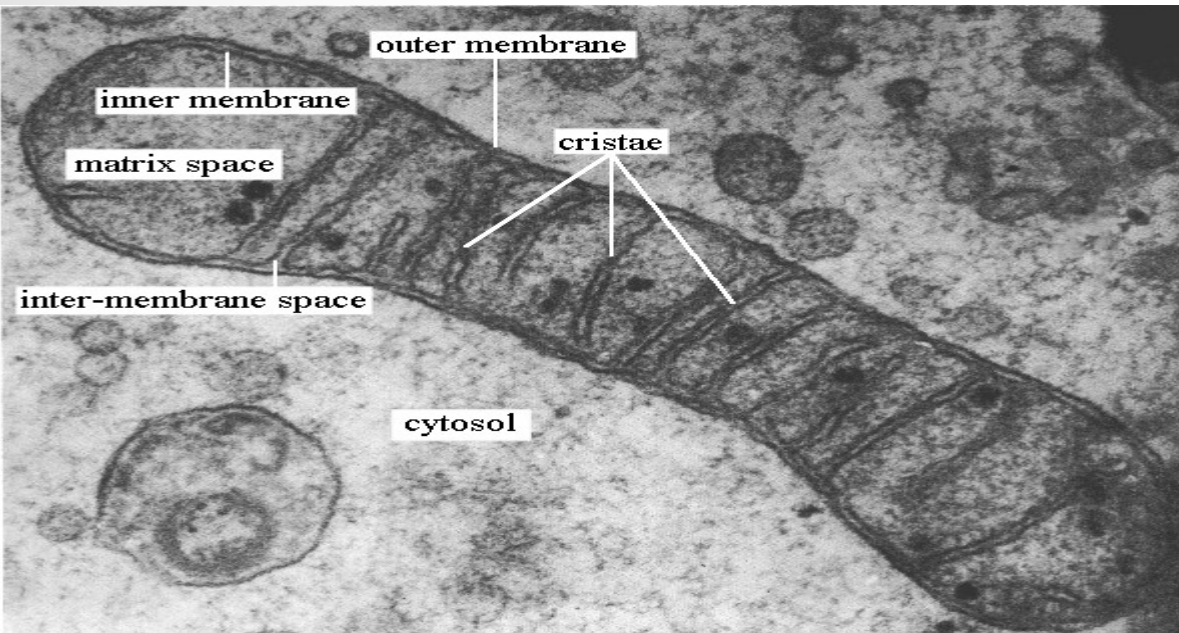
- Oddělovací – přepážka, organizace živých systémů – kompartmentace v regulačních pochodech
- Komunikační – umožňuje přenos materiálu a informací oběma směry, řízeně, význam v regulačních pochodech
- Organisovanost enzymových systémů
- Odpovídající vlastnosti
 - – volně propustná jen pro malé nepolární molekuly – typicky plyny
 - – omezeně propustná pro malé neutrální molekuly
 - – nepropustná pro ionty, velké molekuly
 - – selektivně propustná pro řadu látek prostřednictvím specifických bílkovin
 - – vybavena sensory bílkovinné povahy (příp. s oligosacharidovou složkou)

Kompartimentace buňky



- Schema eukaryotní buňky

Mitochondrie



- 2 membrány
 - Vnější – eukaryontní
 - Vnitřní – prokaryontní - křtiny
 - Separace cytosol – mezimembránový prostor - matrix

