Lipidy

heterogenní, velmi početná skupina
hydrofobicita (lipofilita)
nízkomolekulární látky (x proteiny, polysacharidy, NK)

dělení podle struktury

- jednoduché – estery vyšších mastných kyselin a vyšších alkoholů
- složené - jednoduché + polární složka
- izoprenoidní lipidy (izoprenoidy), „nezmýdelnitelné lipidy"

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

Jednoduché lipidy

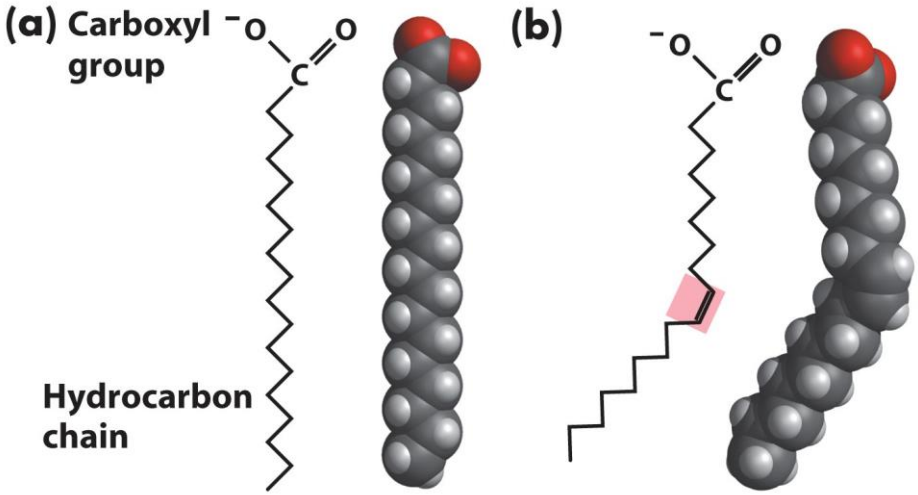
Tvořeny pouze **mastnou kyselinou** a **alkoholem**

Tuky
- estery glycerolu a vyšších mastných kyselin – triglyceridy
- zásobní funkce

Vosky
- estery vyšších mastných kyselin a vyšších alkoholů
- strukturní funkce (ochranné a izolační vrstvy listů, plodů, včelí plást …)

Steridy
- estery sterolů a vyšších mastných kyselin
- strukturní funkce (součásti biologických membrán)

Mastné kyseliny



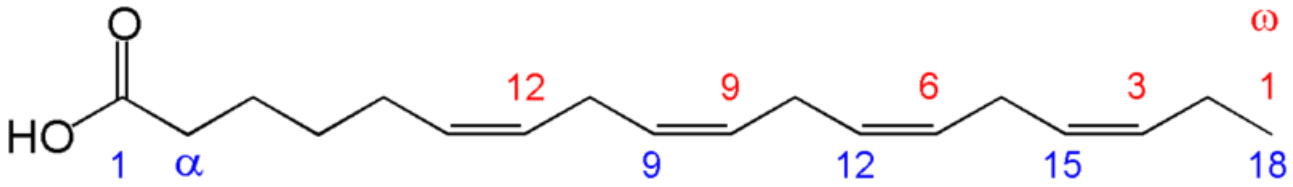
Dělení podle přítomnosti dvojných vazeb

Nasycené
palmitová (hexadekanová, *C*16:0)
stearová (oktadekanová, *C*18:0)
arachová (eikosanová, *C*20:0)

Nenasycené
monoenové – mononenasycené (**m**ono**u**nsaturated **f**atty **a**cids - MUFA)
olejová (9-oktadecenová, *C*18:1;9)

polyenové - polynenasycené (PUFA)
linolová
linolenová
arachidonová

Mastné kyseliny - nomenklatura



Cn:m

n je počet uhlíků
m počet dvojných vazeb

C18:4 ($\Delta^{6,9,12,15}$)

C18:4;6,9,12,15

Cn:m ($\Delta^{a,b,c}$)

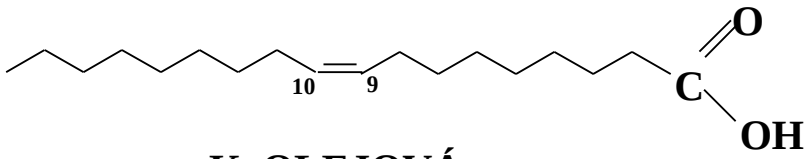
$\Delta^{a,b,c}$ **čísla uhlíků, z nichž vychází dvojná vazba**

Cn:m ω a

čísla uhlíků, z nichž vychází dvojná vazba (od metylového konce)

C18:4 ω **3**

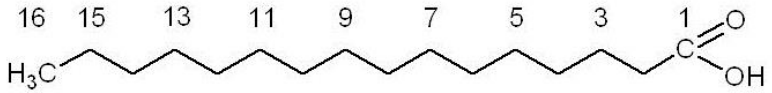
Cn:m;a,b,c

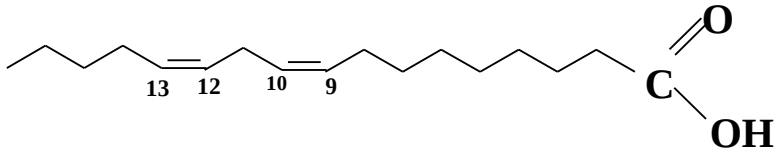


K. OLEJOVÁ

$C_{18}H_{34}O_2$

Kyselina palmitová: $C_{16}H_{32}O_2$ $C_{15}H_{31}COOH$

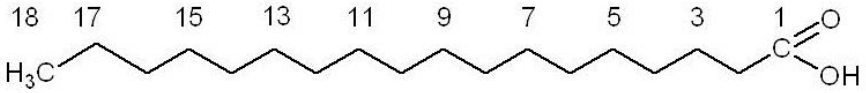


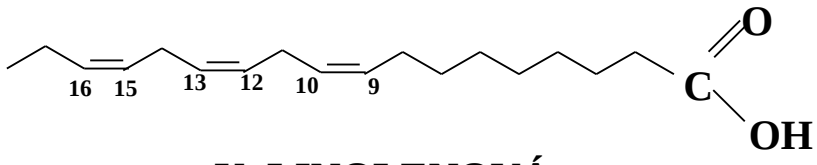


K. LINOLOVÁ

$C_{18}H_{32}O_2$

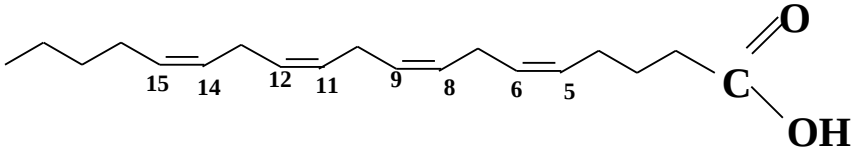
Kyselina stearová: $C_{18}H_{36}O_2$ $C_{17}H_{35}COOH$





K. LINOLENOVÁ

$C_{18}H_{30}O_2$



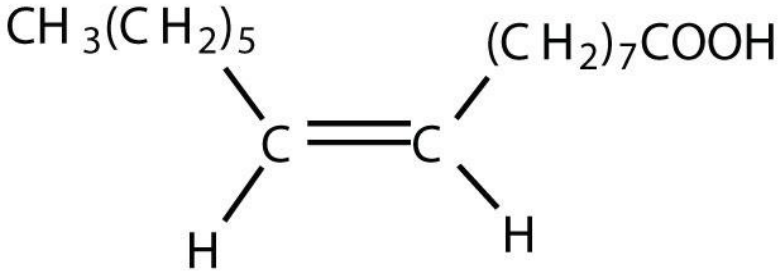
K.ARACHIDONOVÁ

$C_{20}H_{32}O_2$

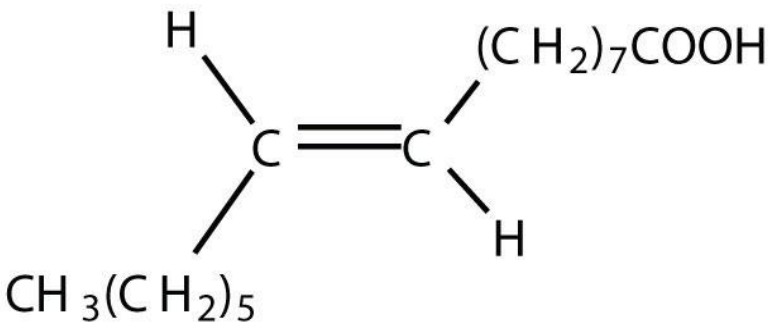
Nenasycené mastné kyseliny – geometrická izomerie

***cis*-konfigurace** - obě části řetězce jsou umístěny na stejné straně roviny proložené dvojnou vazbou - v místě ohnutí je úhel 120°
- vyskytují se přirozeně
- nižší bod tání

***trans*-konfigurace** - obě části řetězce jsou lokalizovány na opačných stranách roviny proložené dvojnou vazbou - řetězec je napřímený (podobné jako u nasycených mastných kyselin)

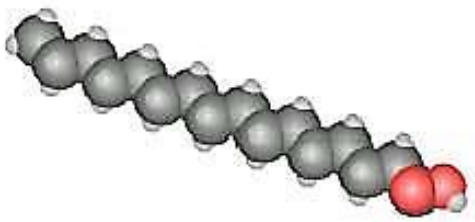


***cis*-konfigurace**

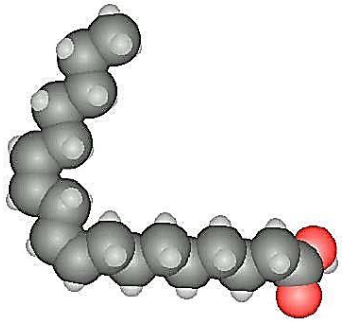


***trans*-konfigurace**

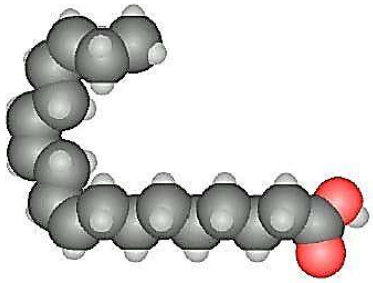
Vliv cis konformace na strukturu mastných kyselin



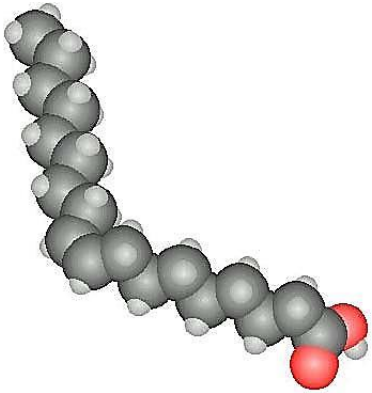
Kyselina palmitová



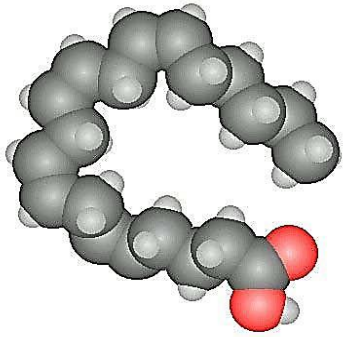
Kyselina linolová



Kyselina linolenová



Kyselina olejová



Kyselina arachidonová

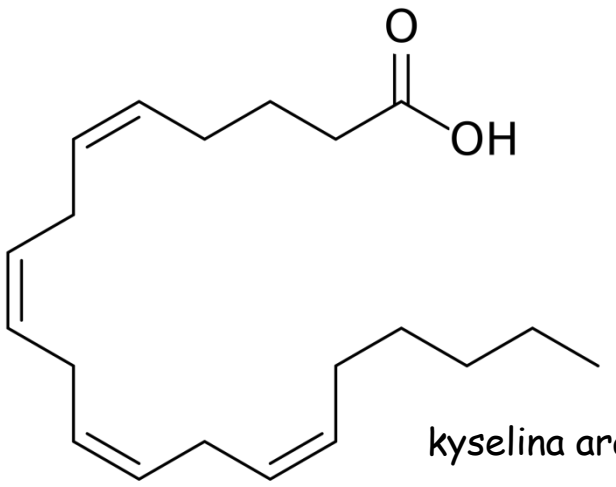
Esenciální mastné kyseliny

nutno dodávat potravou
nenasycené mastné kyseliny

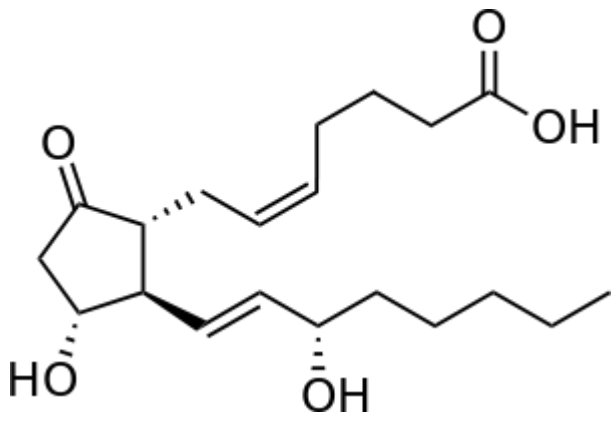
- lze prodlužovat mastné kyseliny o dvouuhlíkaté jednotky
- **nelze** vnést dvojnou vazbu za C9 (do ω 7)

kyselina linolová
kyselina linolenová
kyselina arachidonová

- nezbytná pro syntézu eikosanoidů (signální látky, hormony)
- eventuálně lze přeměnit z kyseliny linolové nebo linolenové

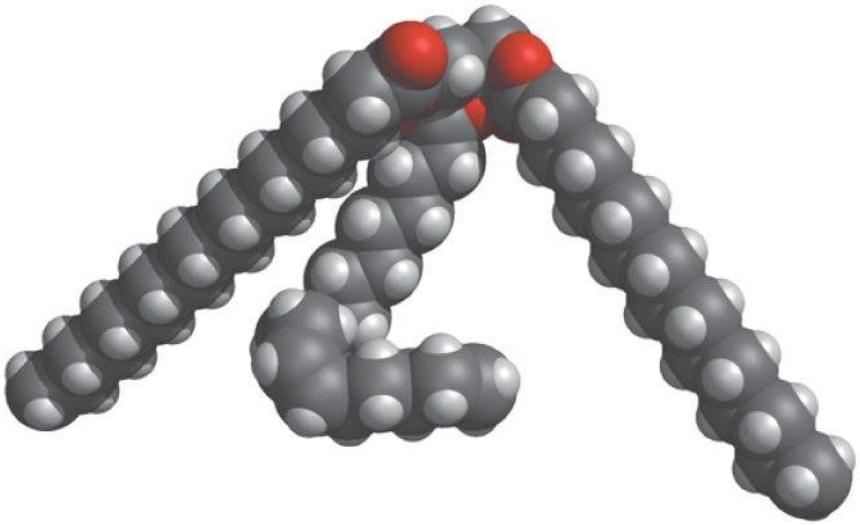


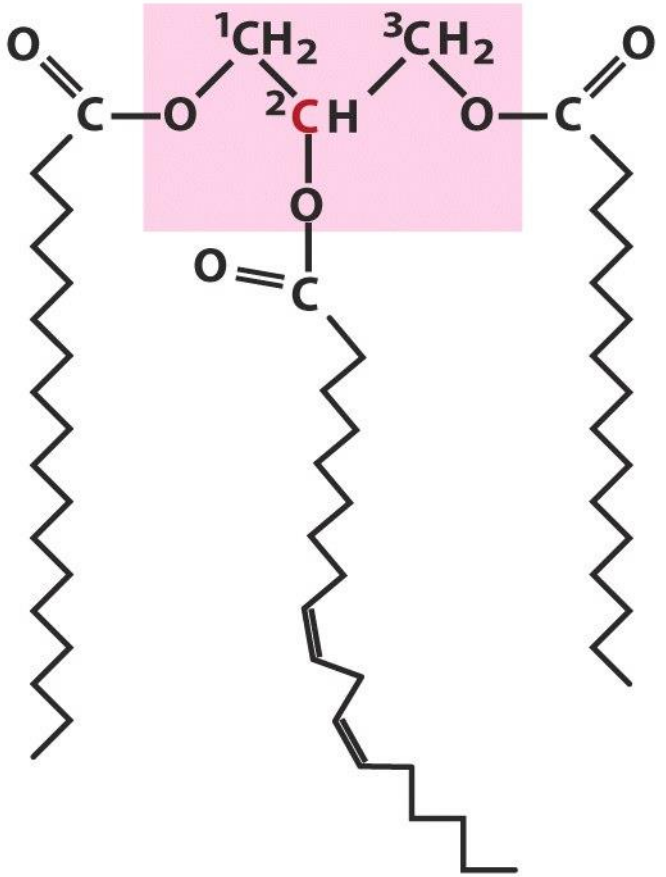
kyselina arachidonová



prostaglandin E2

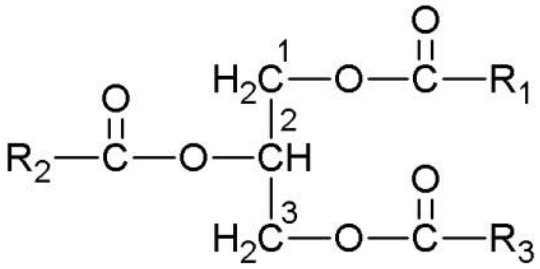
Tuky - estery glycerolu a vyšších mastných kyselin (triglyceridy)





1-stearoyl, 2-linoleoyl, 3- palmitoyl glycerol

Tuky - acylglyceroly



triacylglycerol

Nepolární charakter - neutrální lipidy

Konzistence (tuhá x kapalná) závisí na

- délce řetězce
- počtu násobných vazeb

Ztužování tuků

- Katalytická hydrogenace násobných vazeb, adice H_2
- změna konsistence, trvanlivost
- negativní vliv nenasycených trans MK

Využití

- potravinářství
- tukový průmysl

Vlastnosti

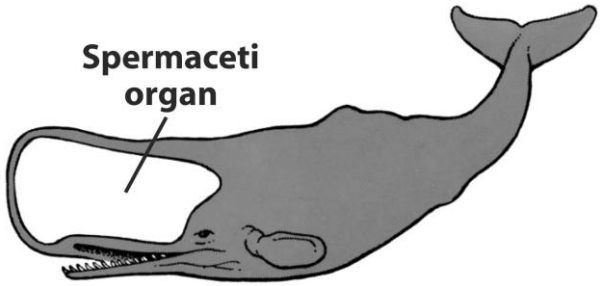
- Hydrolýza tuků
  - zásaditá – soli mastných kyselin (mýdla)
  - Kyselá – MK + glycerol
  - enzymová
- Žluknutí
  - oxidace násobných vazeb kyslíkem, vznik aldehydů

Vosky - estery vyšších mastných kyselin a vyšších alkoholů

silně hydrofobní
ochranná funkce

Výskyt
včelí vosk (směs) - hlavní složka myricylpalmitát, $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$

vorvaňovina - cetylpalmitát $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$
- kyselina palmitova (hexadekanová) $C_{15}H_{31}COOH$
  cetylalkohol (hexadekan-1-ol) $C_{16}H_{33}OH$
- lebeční dutina vorvaňů



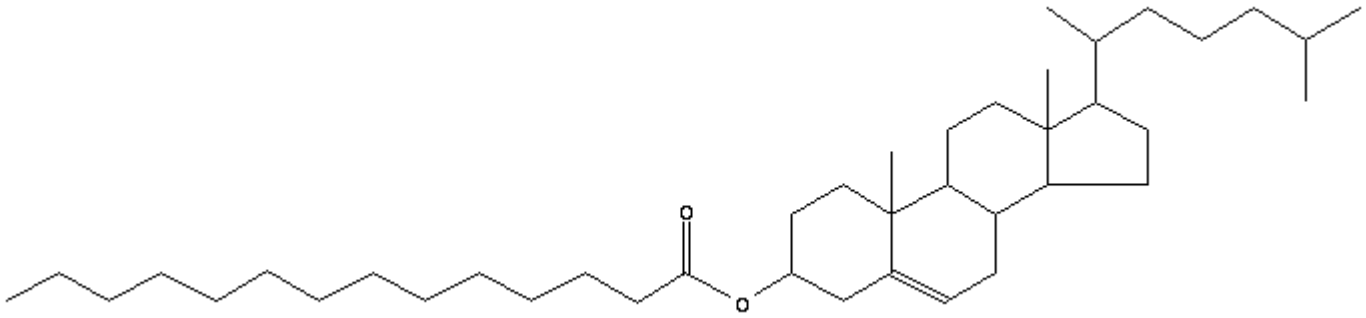
karnaubský vosk, myricylcerotát, $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$
- kyselina cerotová (hexakosanová) $C_{25}H_{51}COOH$
  myricylalkohol: triakontan-1-ol $C_{30}H_{61}OH$
- palma *Copernicia cerifera*

„vosková palma"

Využití potravinářství, kosmetika, farmacie (masti)

Steridy estery sterolů a vyšších mastných kyselin

strukturní funkce (součásti biologických membrán)
zásobní a transportní funkce cholesterolu (sterolu)
regulovaný transport lipidů



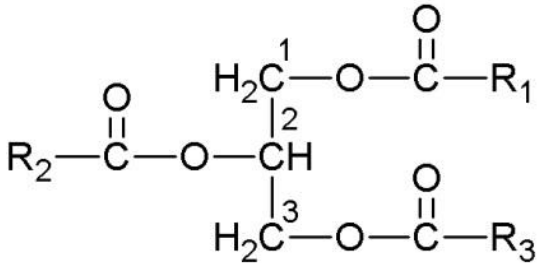
cholesterylmyristát

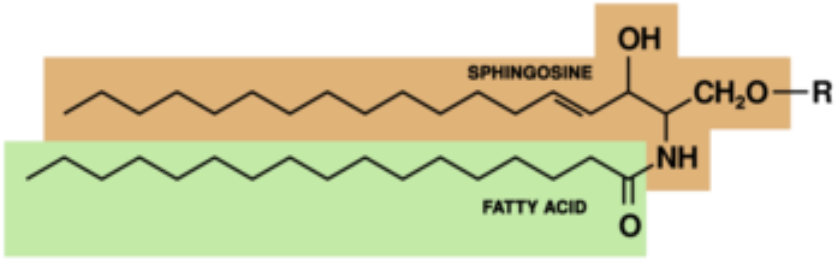
kyselina myristová C14:0

Složené lipidy

dělení podle **alkoholové** složky

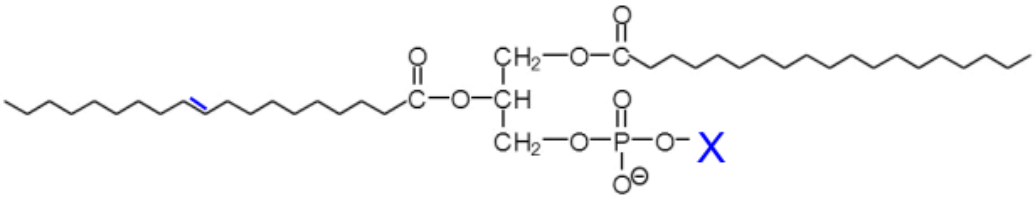
- glycerolipidy
- sfingolipidy

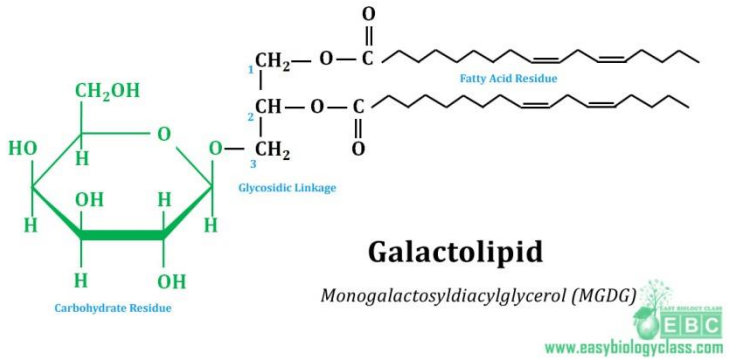




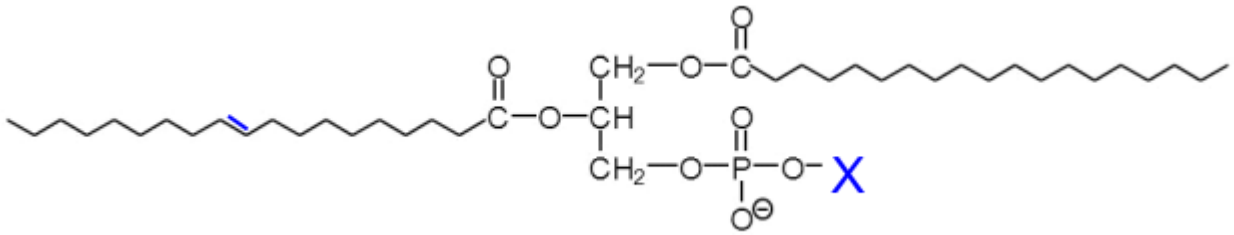
dělení podle **polární** složky

- fosfolipidy
- glykolipidy





Glycerofosfolipidy (fosfatidy)



v nízké koncentraci rozpustné, pak micely
charakteristický jeden nenasycený acyl
stavební základ biologických membrán

fosfát tvoří diestery s

aminoalkoholy ethanolaminem (**kefaliny**) a cholinem (**lecithiny**)

hydroxyaminokyselinou serinem (**fosfatidylseriny**)

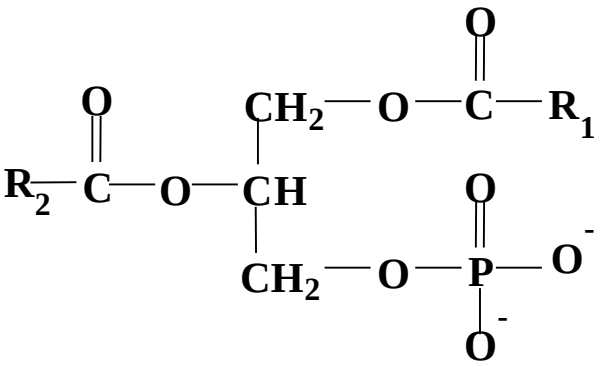
glycerolem (**kardiolipiny**)

cyklickým alkoholem inositolem (**fosfatidylinositoly**)

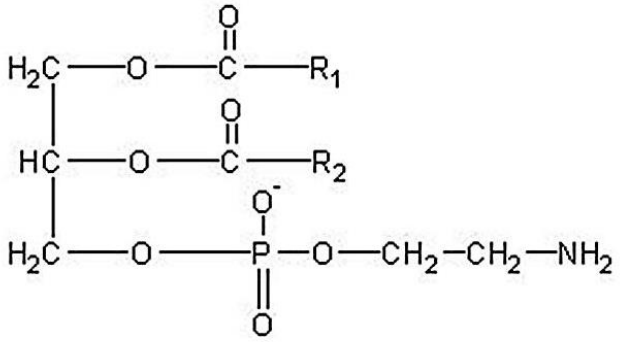
Glycerofosfolipidy (fosfatidy)

R1 – kyselina stearová
R2 – kyselina olejová

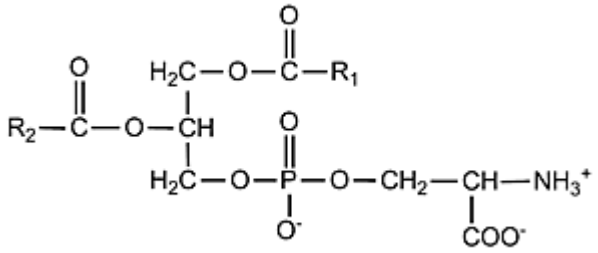
liší se velikostí polární skupiny
- důležité pro tvorbu membrán



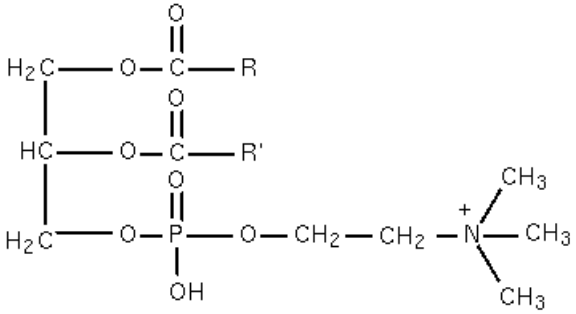
kyselina fosfatidová
1,2-diacyl-glycerol-3-fosforečná kyselina



fosfatidyletanolamin



fosfatidylserin



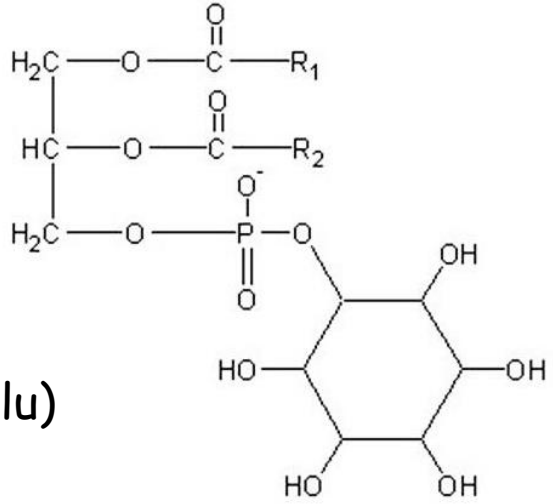
fosfatidylcholin

Glycerofosfolipidy (fosfatidy)

Fosfatidylinositoly

R1, R2 různé mastné kyseliny
„signalizační" funkce v membráně (odštěpení inositolu)

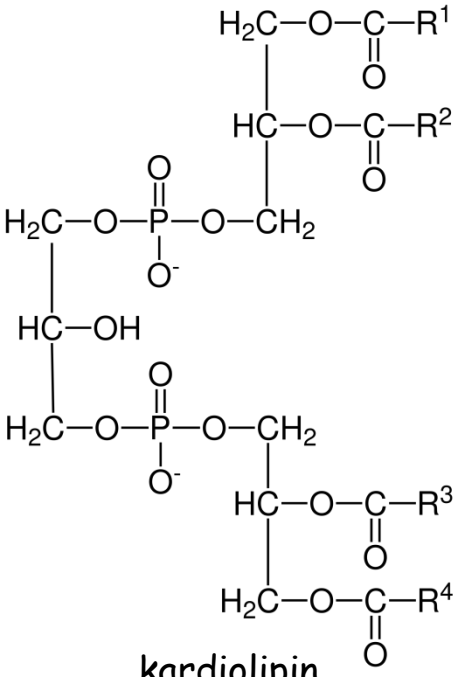
na OH skupiny inositolu vazba dalších fosfátů
- dodávání záporného náboje membránám



fosfatidylinositol

Kardiolipiny (1,3-bisfosfatidylglyceroly)

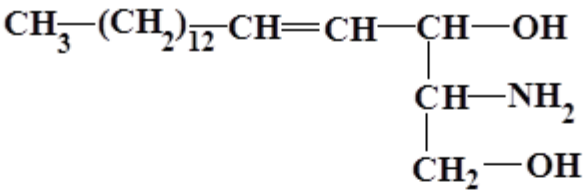
dodávání záporného náboje membránám



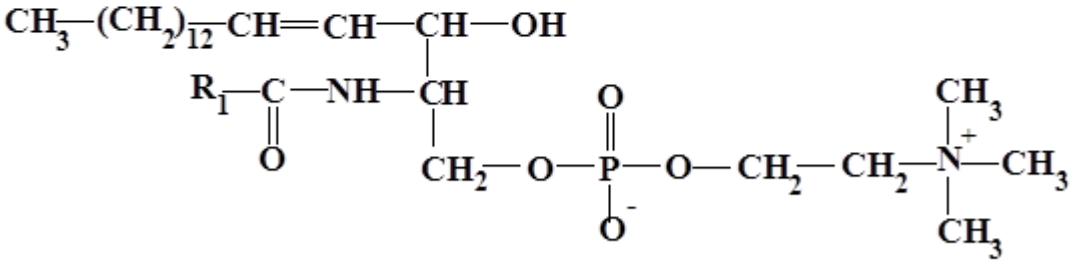
kardiolipin

Sfingofosfolipidy

Obsahují aminoalkohol sfingosin místo glycerolu



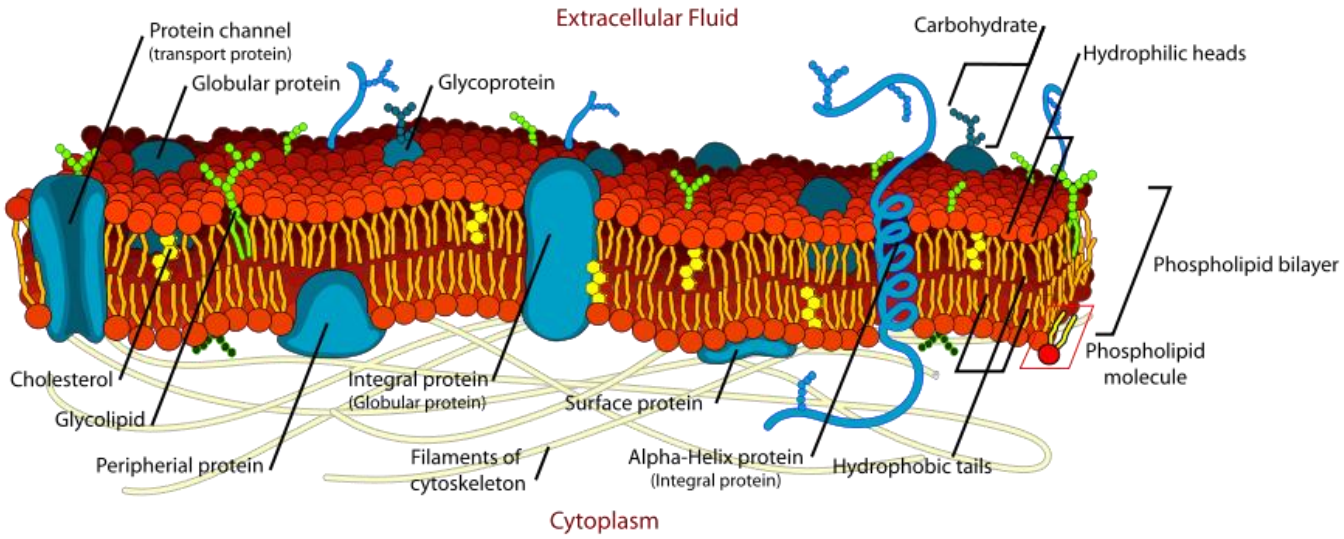
SFINGOSIN



SFINGOMYELIN

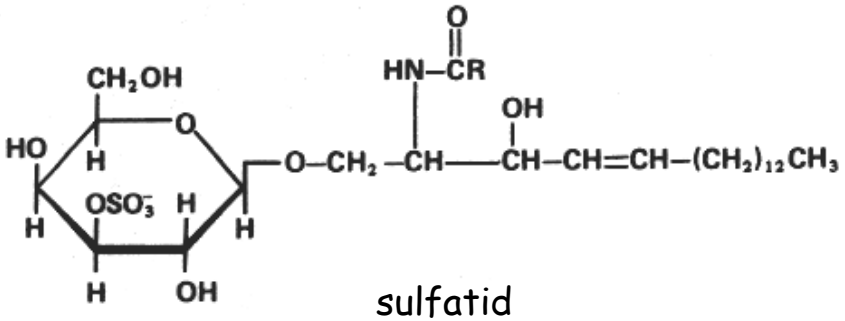
Mastná kyselina je vázána amidovou vazbou (takový amid obecně **ceramid**)
Ceramidy - meziprodukty pro syntézu sfingofosfatidů a sfingoglykolipidů
Sfingomyelin – nejrozšířenější sfingofosfolipid (membrány nervových buněk)

Glykolipidy



alkoholová složka glycerol nebo sfingosin
sacharid vázaný glykosidovou vazbou
výskyt na vnějším povrchu buněčných membrán (receptory)

cerebrosidy – v mozkové tkáni, aldohexosy vázané na ceramid
sulfatidy – galaktocerebrosidy esterifikované kyselinou sírovou
gangliosidy – rozvětvený sacharid vázaný na ceramid



sulfatid

Biomembrány

Amfipatické (amfifilní) vlastnosti lipidů (hydrofilní i hydrofóbní)

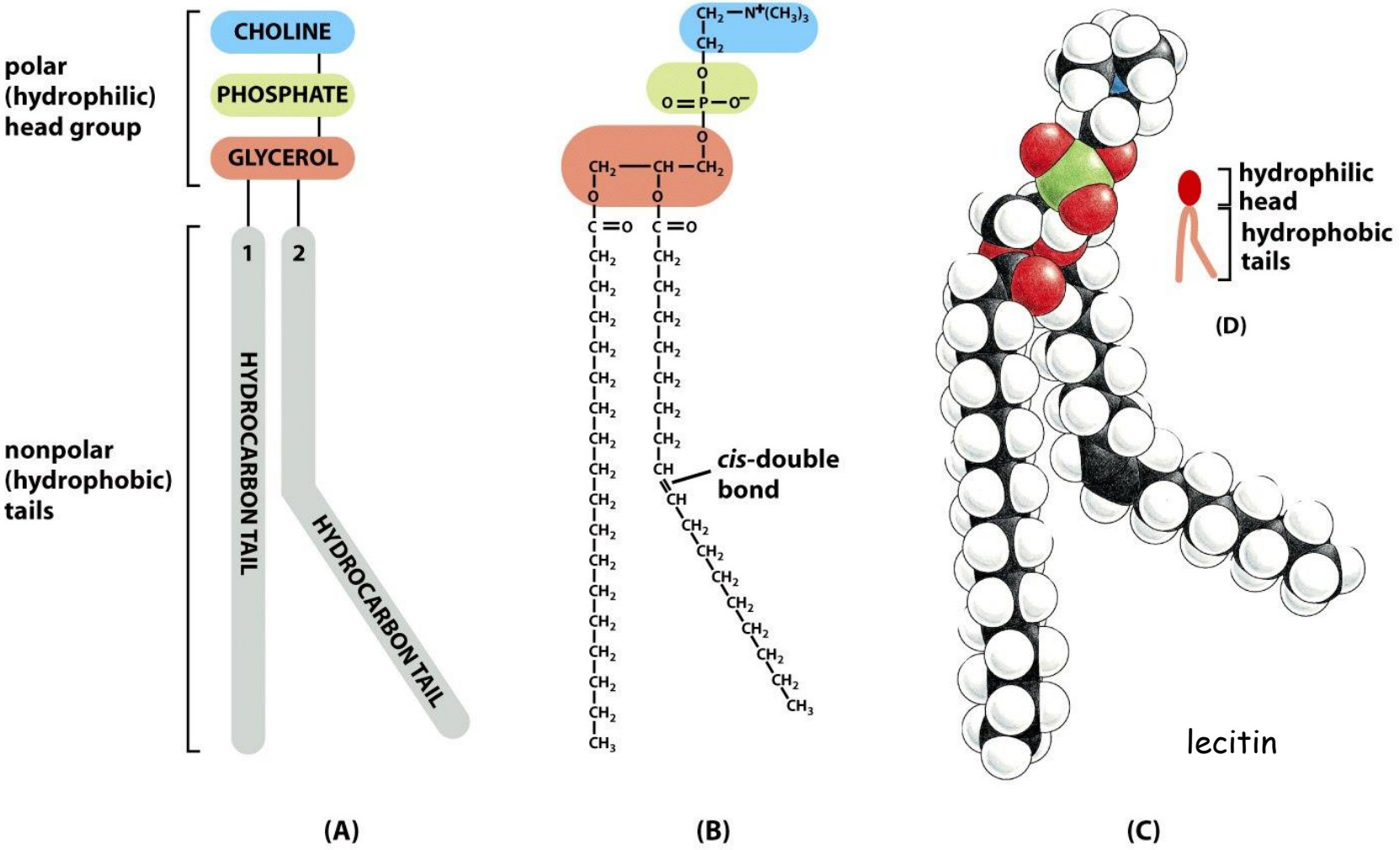
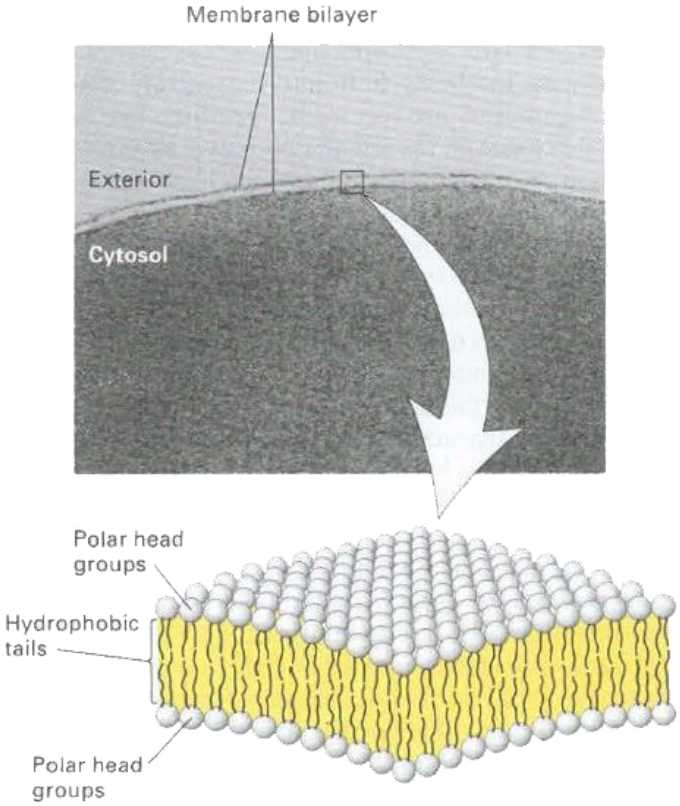


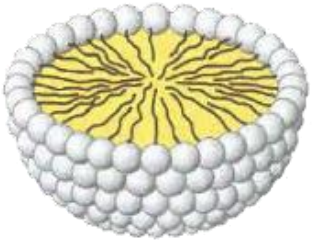
Figure 10-2 Molecular Biology of the Cell 5/e (© Garland Science 2008)

Biomembrány

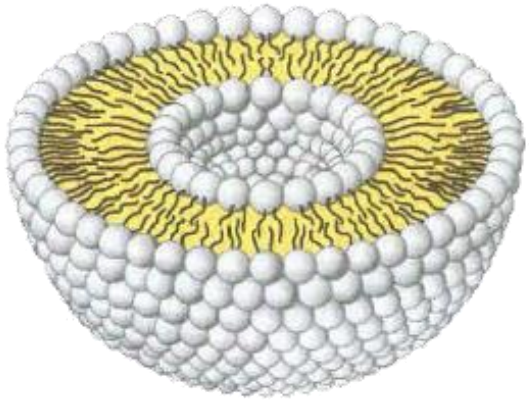
Amfipatické vlastnosti složených lipidů jsou podmínkou vytváření **micel**, z nichž pak jsou odvozeny základní struktury **biomembrán**



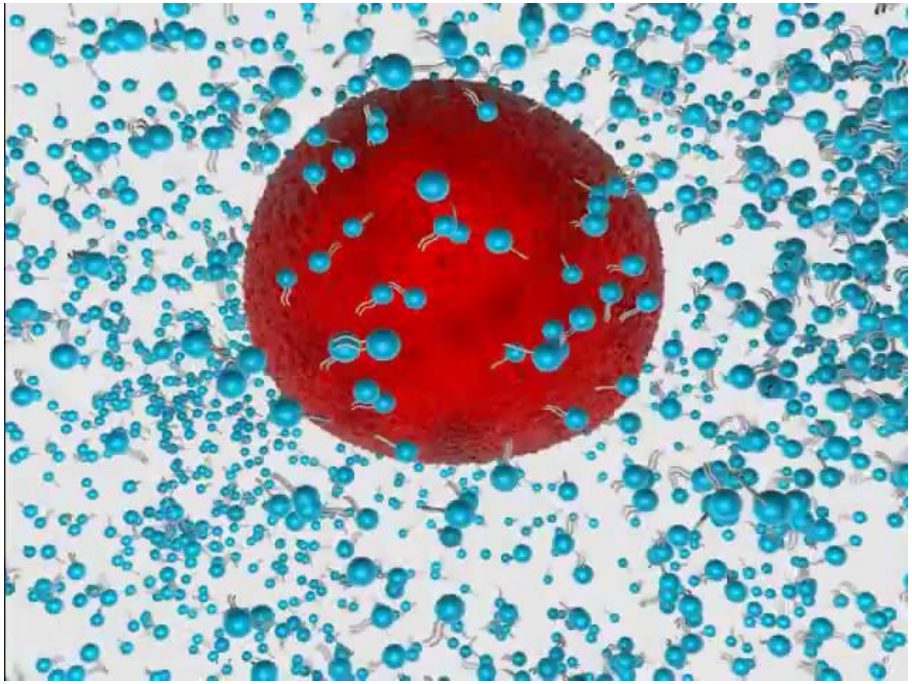
dvojvrstva (bimolekulární vrstva)



micela

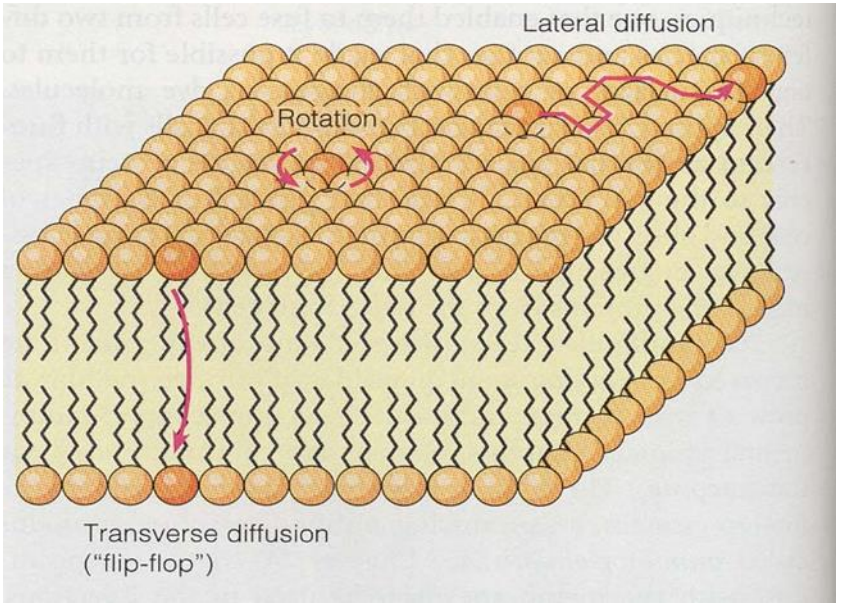


liposom



Mobilita (lipidů) v biomembránách

rotace a laterální difuze „standard“
transverzální difuze vzácná (velmi pomalá)



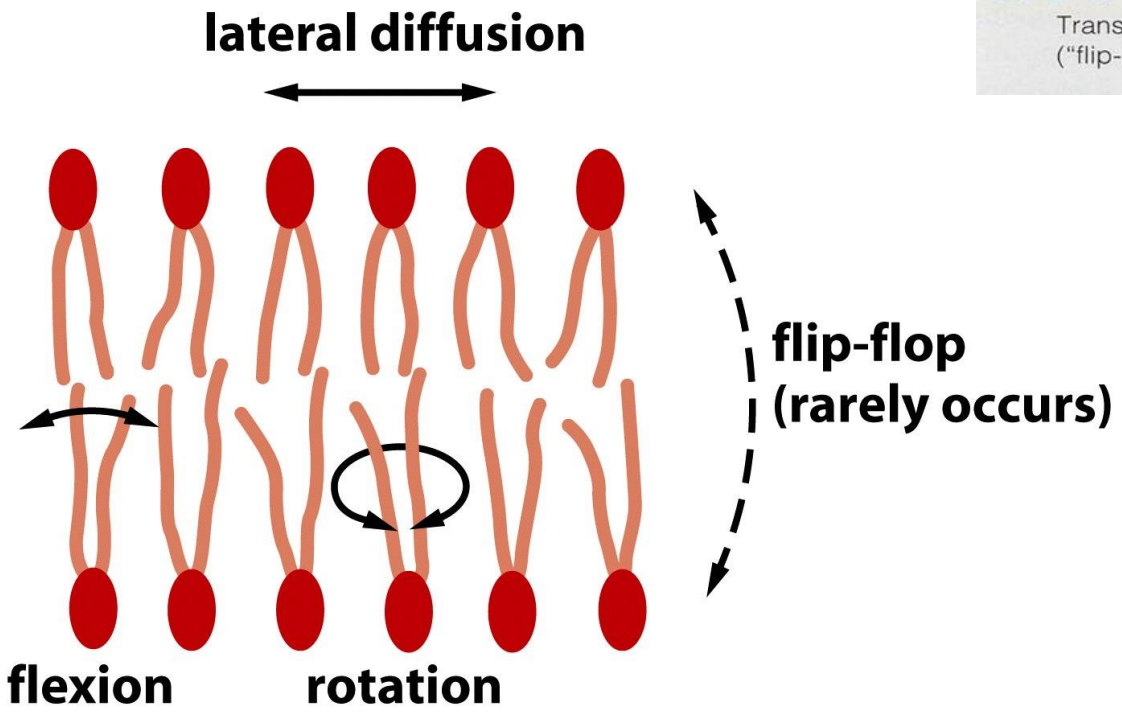
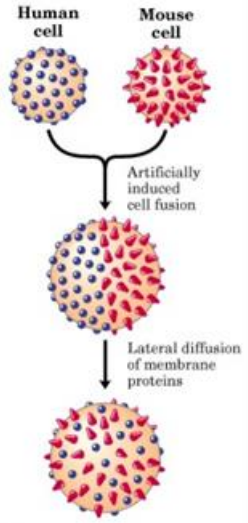


Figure 10-11e Molecular Biology of the Cell 5/e (© Garland Science 2008)



sledování mobility komponent v membráně

Fluidně mosaikový model

organismus udržuje membrány v polotekutém stavu
syntéza vhodných mastných kyselin
cholesterol zvyšuje rigiditu membrán

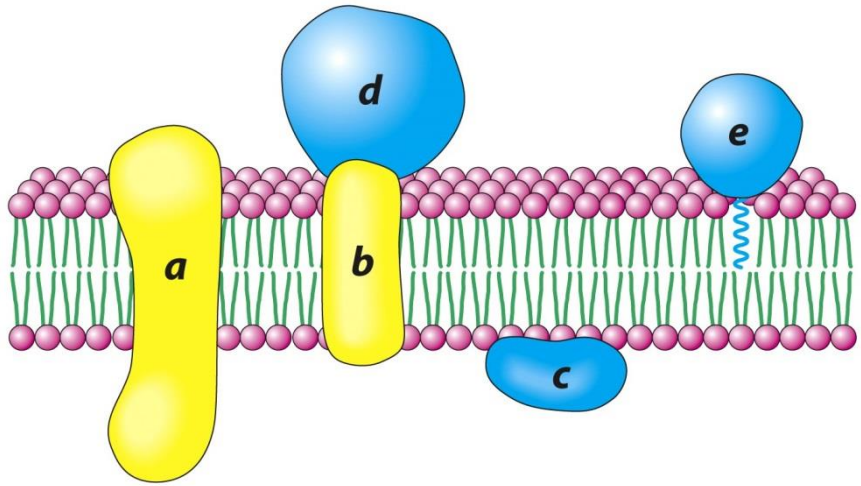
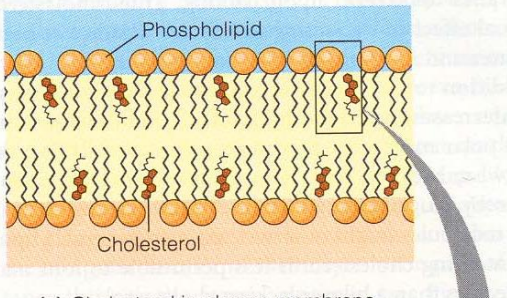
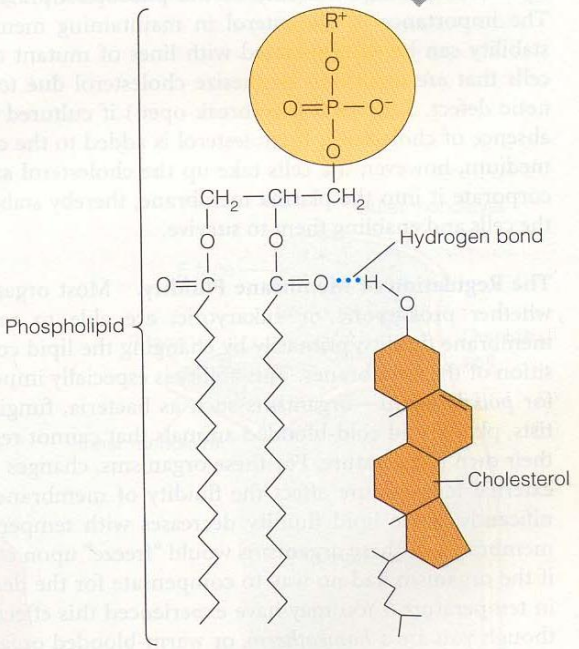


Figure 12.17
Biochemistry, Seventh Edition
© 2012 W. H. Freeman and Company



(a) Cholesterol in plasma membrane



proteiny periferní, ukotvené, vnořené, transverzální

Složení biomembrán

složení se liší podle funkce

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

Funkce biomembrán

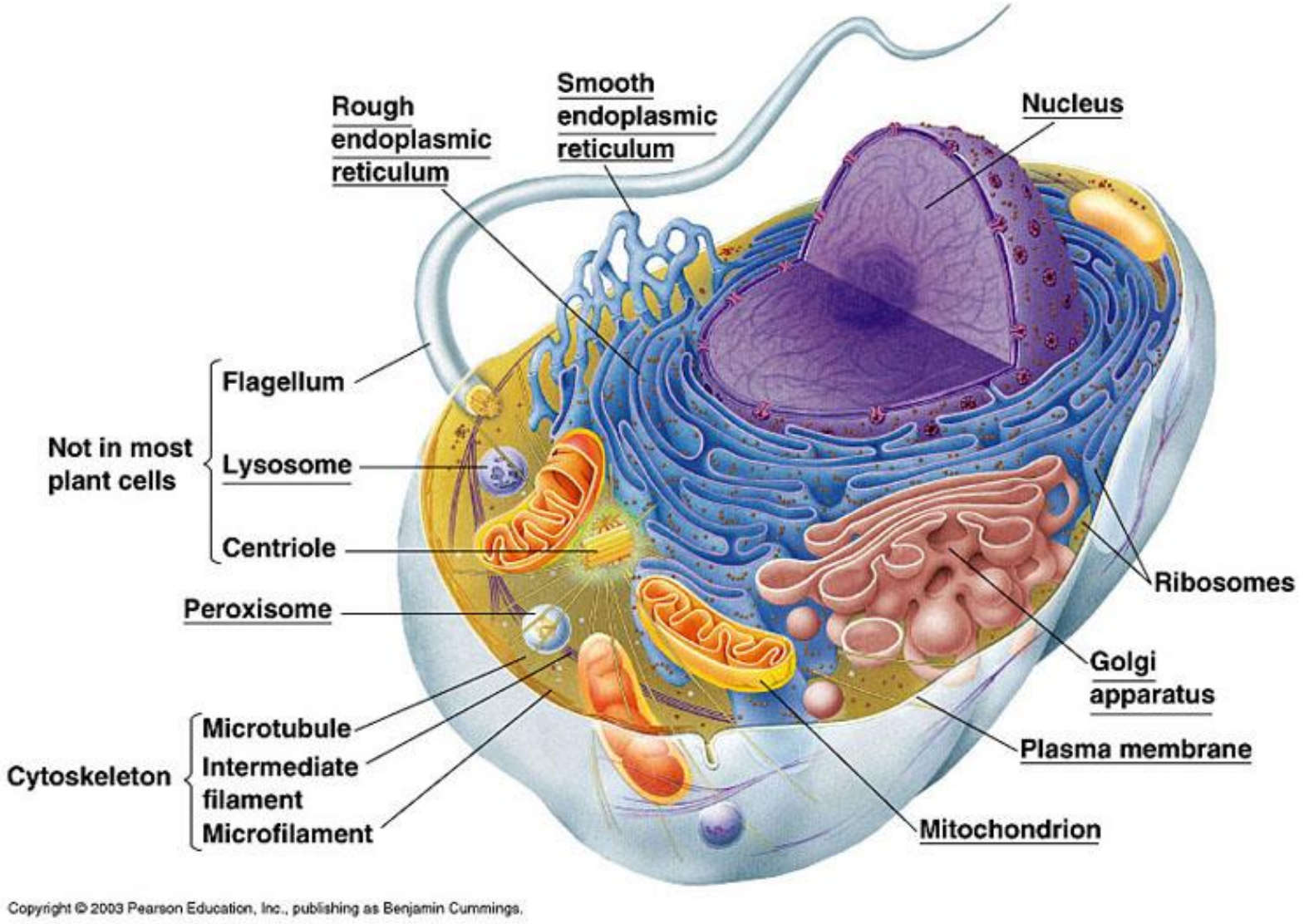
Kompartmentace buňky - oddělovací přepážka, obrovský význam v regulačních pochodech

- volně propustná jen pro malé nepolární molekuly (hlavně plyny)
- omezeně propustná pro malé neutrální molekuly (i voda)
- nepropustná pro ionty, velké molekuly (i H^+)

Komunikace – řízený přenos materiálu a informací oběma směry, regulační pochody
membrána vybavena „sensory" s oligosacharidovou složkou (glykoproteiny, glykolipidy)
membrána selektivně propustná pro řadu látek prostřednictvím specifických bílkovin

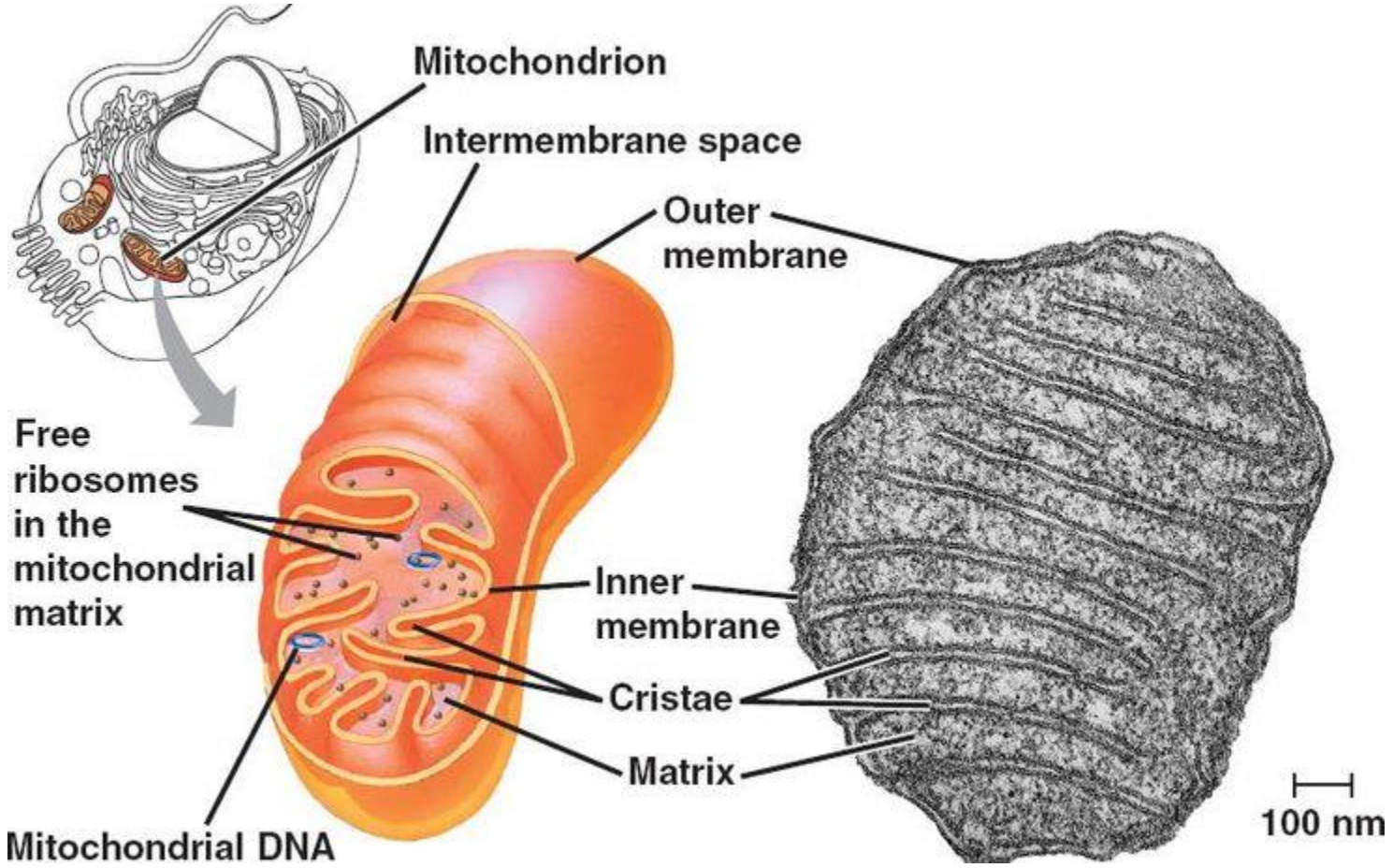
Organisovanost enzymových systémů
vazba některých enzymových komplexů (vektorový průběh, dýchací řetězec)

Kompartmentace buňky



Copyright © 2003 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

eukaryotní buňka

Mitochondrie

vnější („eukaryotní") vnitřní („prokaryotní") membrána
vnitřní membrána tvoří **kristy**
mezimembránový prostor - matrix