

# C5720 Biochemie

## 09\_Lipidy-Struktura

# 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

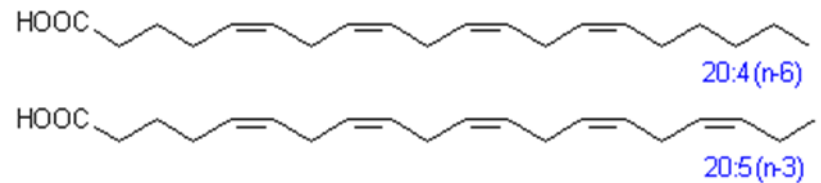
# Mastné kyseliny

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

# Mastné kyseliny

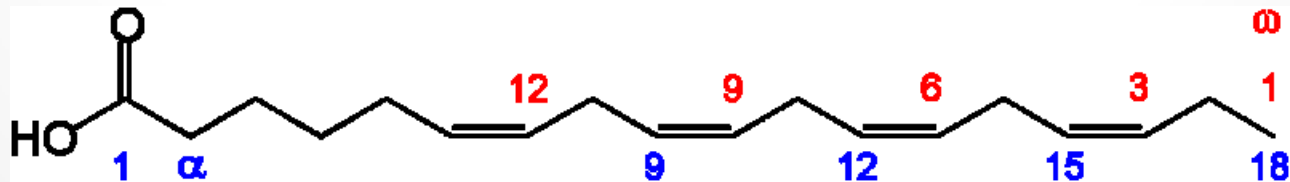
- R-COOH

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



- Číslování posic

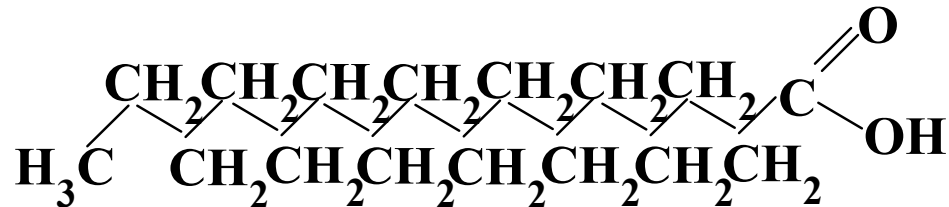
- schematické vyjádření struktury –  $C_m:n$ , kde  $m$  je počet uhlíků a  $n$  počet dvojných vazeb



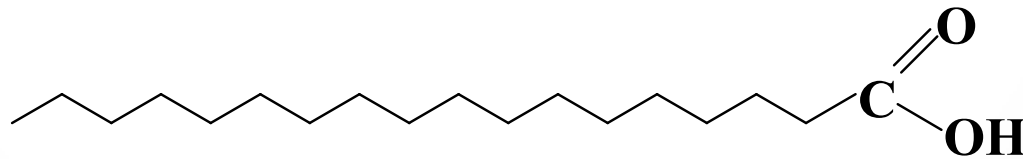
# Mastné kyseliny

- 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, C16:0), stearová (oktadekanová, C18:0), arachová (eikosanová, C20:0)
  - Nenasycené (výše nenasycené) – -cis, -trans nefyziologické
    - Monoenové (MUFA)
      - Cis – olejová (9-oktadecenová, C18:1(9)) x trans – elaidová
    - Polyenové (PUFA) – linolová, linolenová, arachidonová
- Neesenciální a esenciální
  - Nasycené, nenasycené – od  $\omega$ -7
  - Výše nenasycené – do  $\omega$ -7 (linolová – další z ní dokážeme syntetizovat)

# Nasyčené



K. PALMITOVÁ

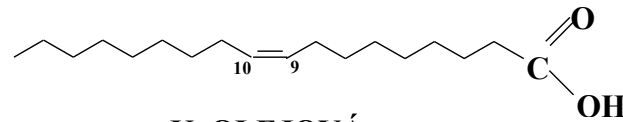


K. STEAROVÁ

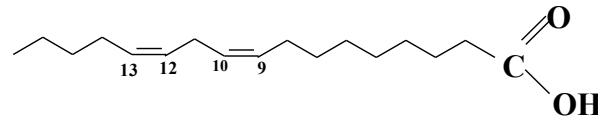
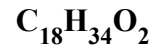




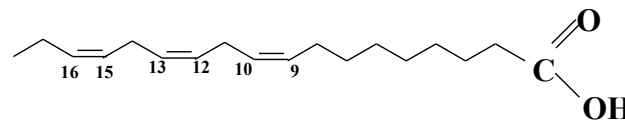
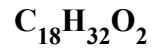
# Nenasycené



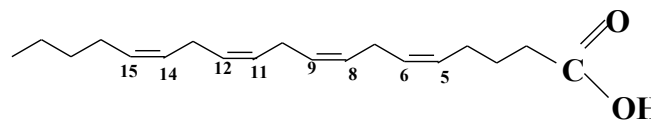
**K. OLEJOVÁ**



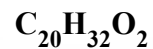
**K. LINOLOVÁ**



**K. LINOLENOVÁ**

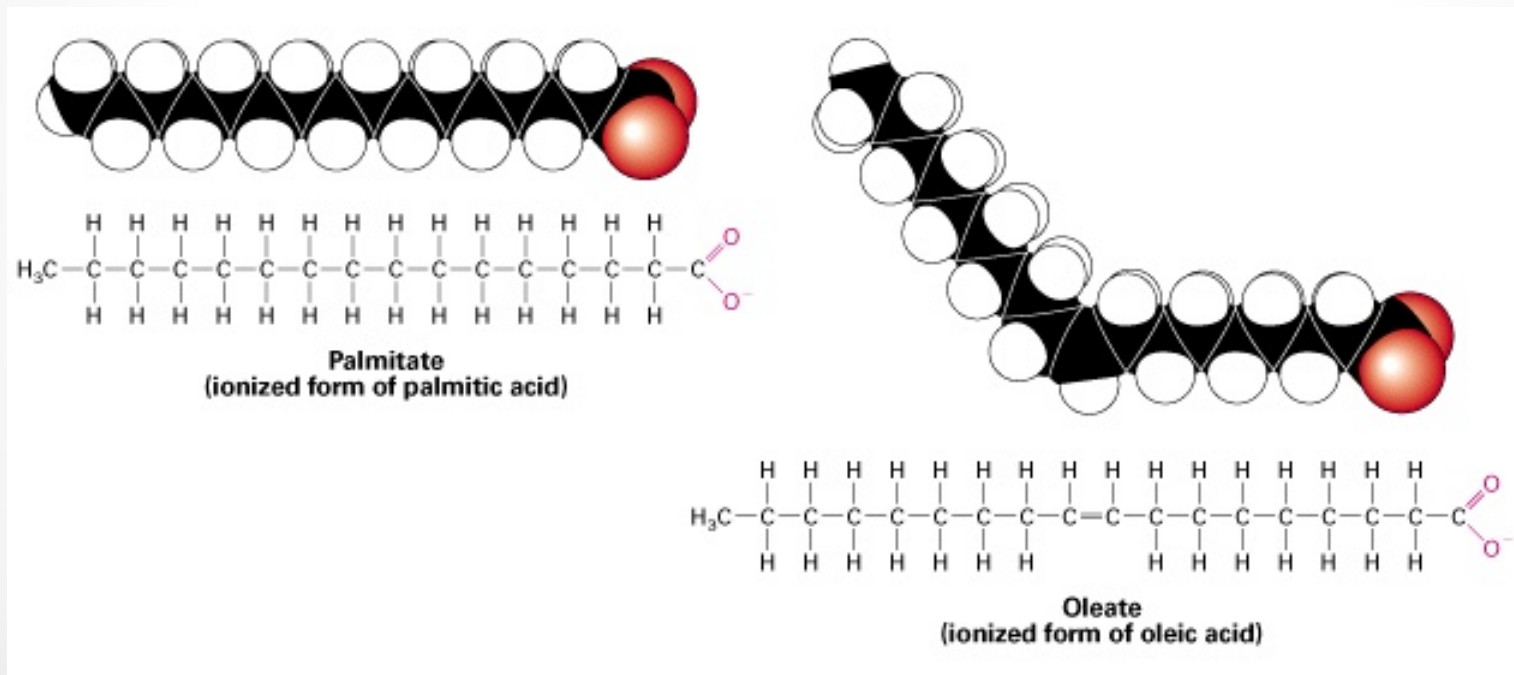


**K. ARACHIDONOVÁ**



# Geometrie řetězců

- Srovnání kys. palmitové a olejové



# Geometrie řetězců

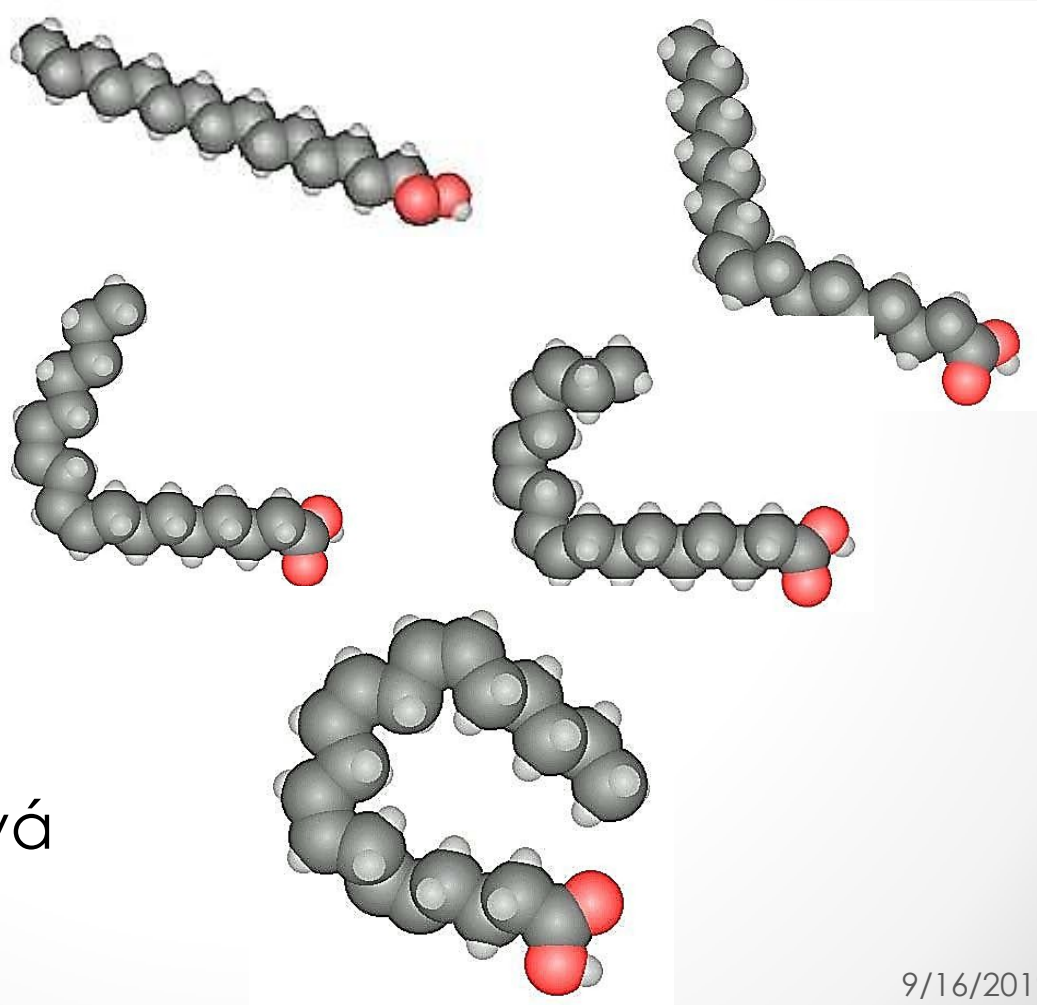
- Kys. palmitová

- Kys. olejová

- Kys. linolová

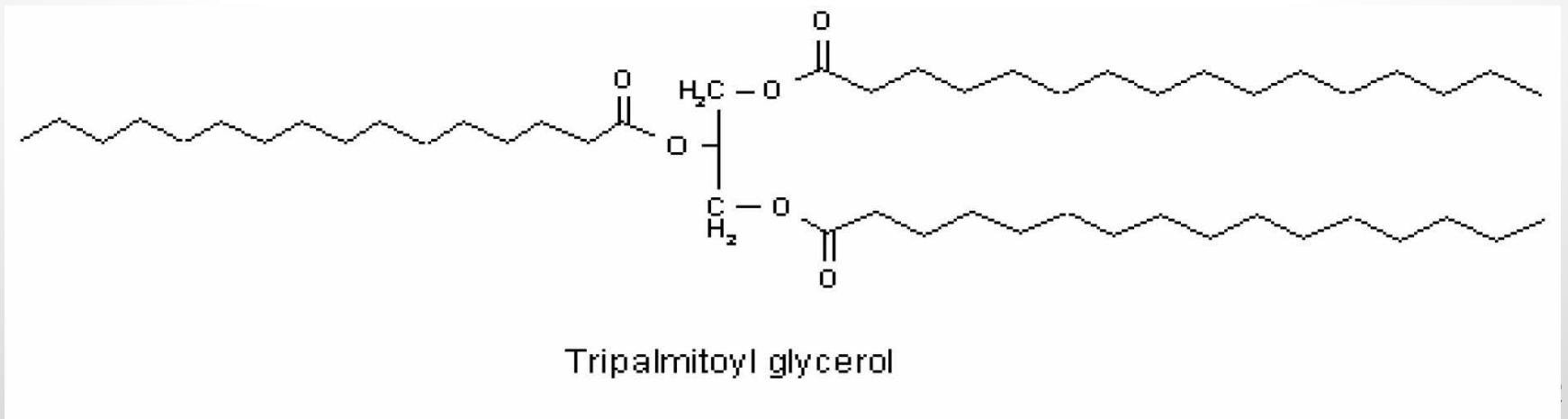
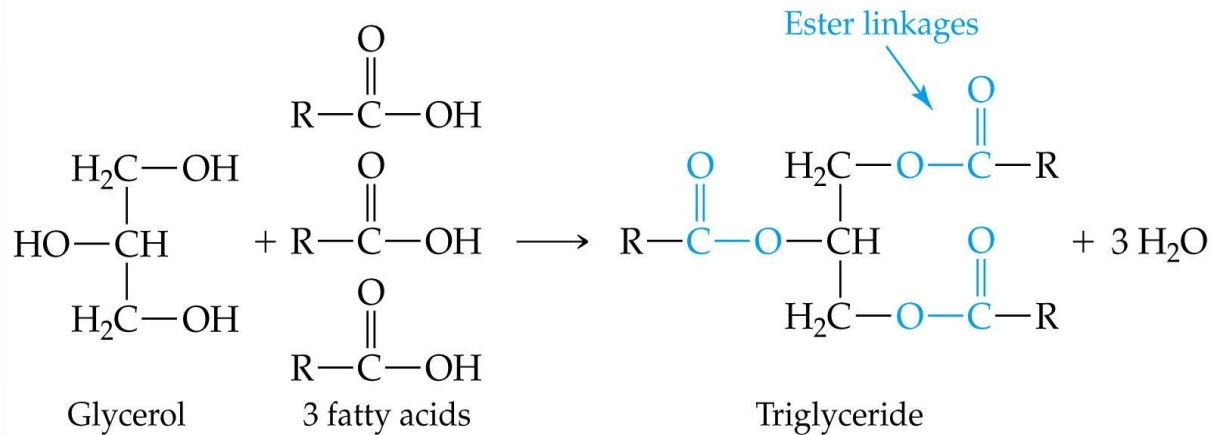
- Kys. linolenová

- Kys. arachidonová



# Tuky

- Triglyceridy mastných kyselin



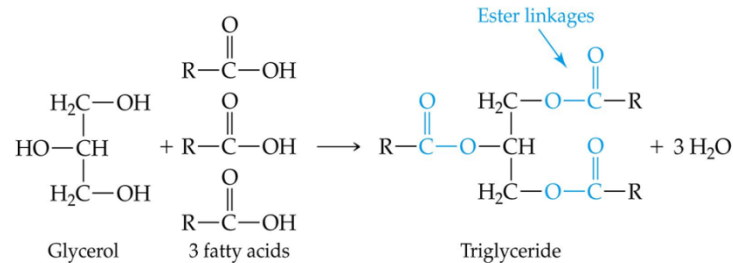
# Tuky

- 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

- Ztužování tuků

- Katalytická hydrogenace, adice H<sub>2</sub>
- Změna konzistence, trvanlivost

# 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



# Složené lipidy

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

# Glycerolfosfatidy

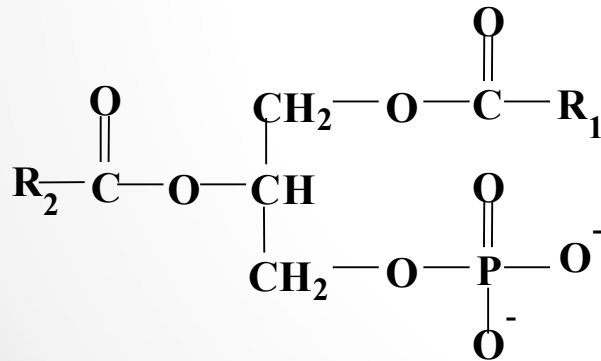
Mateřská látka

diacylglycerolfosfát

„Báze“ – esterově

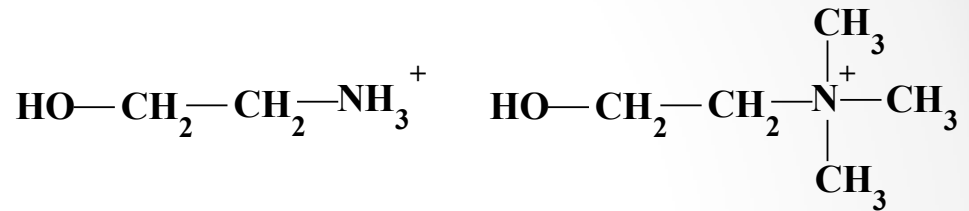
na fosfátu

etanolamin - kolamin



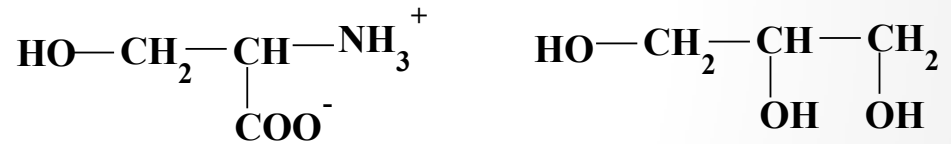
**K. FOSFATIDOVÁ**

**1,2-diacyl-glycerol-3-fosforečná k.**



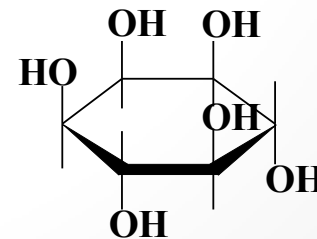
ETHANOLAMIN

CHOLIN



SERIN

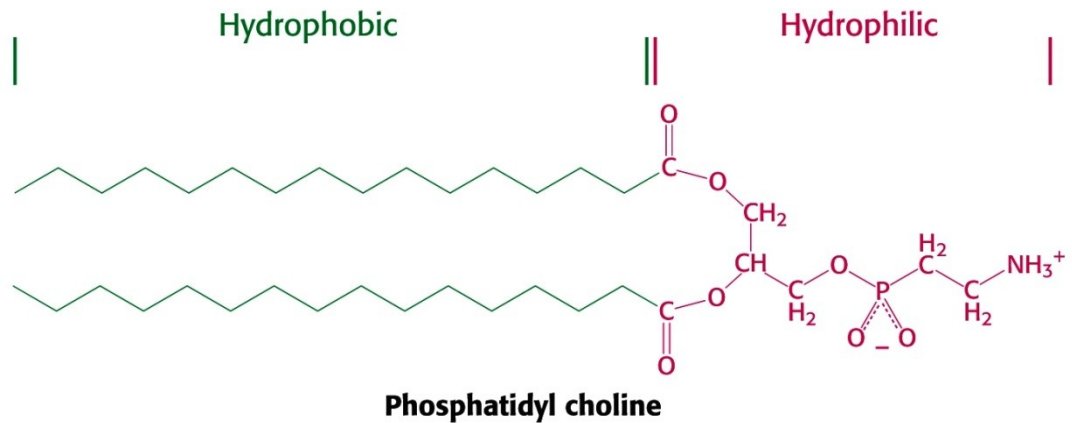
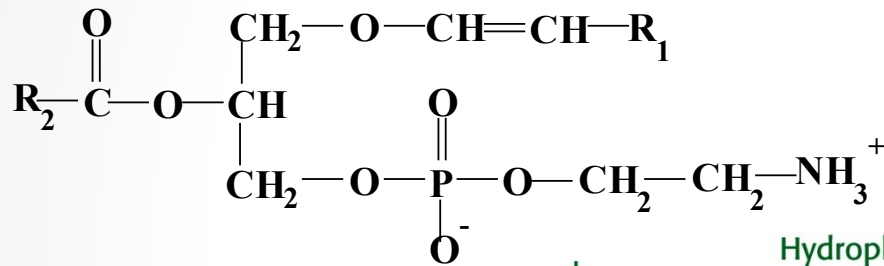
GLYCEROL



INOSITOL

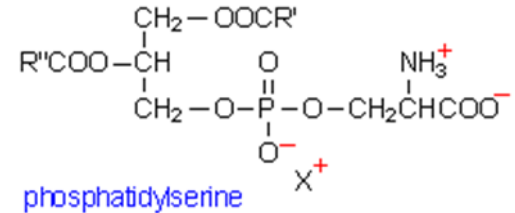
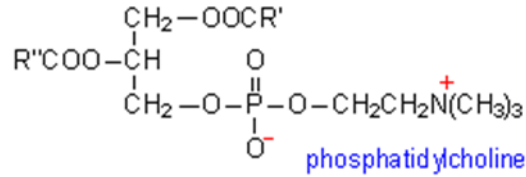
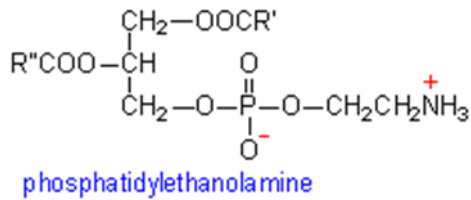
# Glycerolfosfatidy

Fosfatidyletanolamin – PE – kefalin



Polárně-nepolární (amfifilní)  
charakter PE

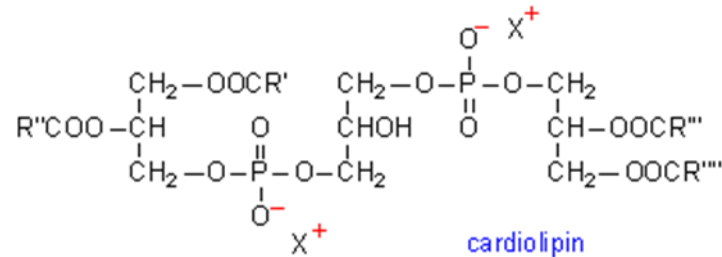
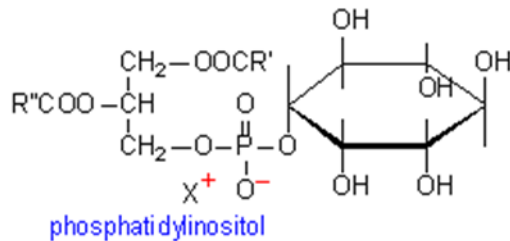
# Glycerolfosfatidy



• PE – kefalin

PC – lecitin

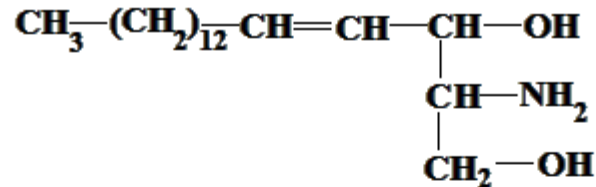
PS



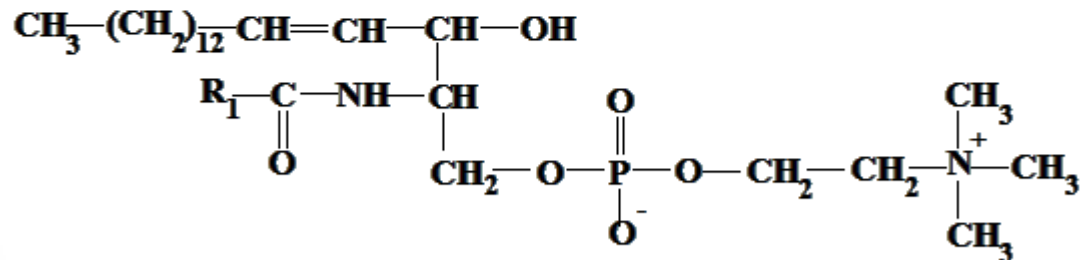
• PI

DPG - kardiolipin

# Sfingolipidy



SFINGOSIN

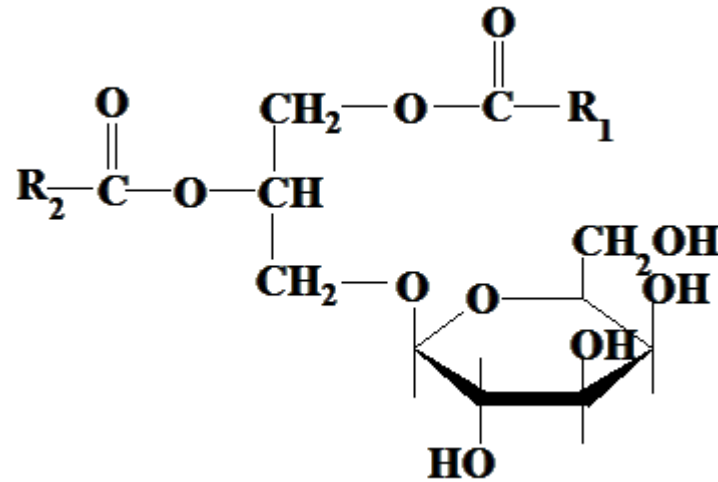


SFINGOMYELIN

- 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.

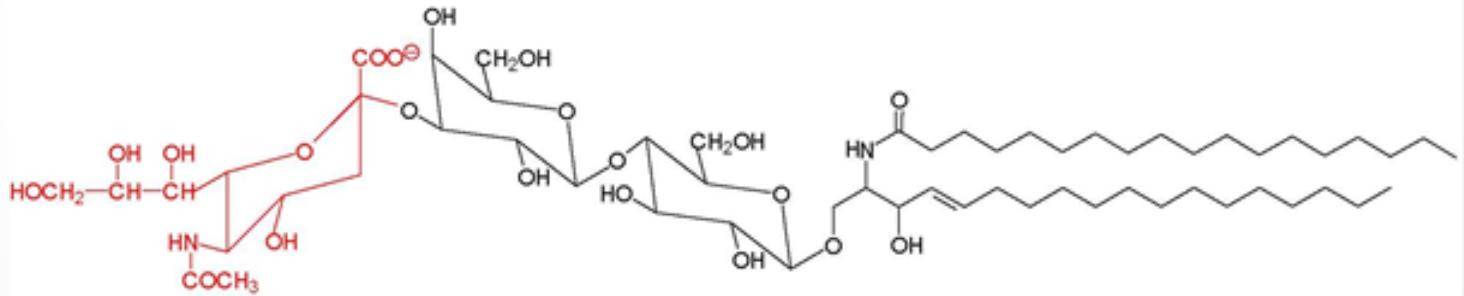
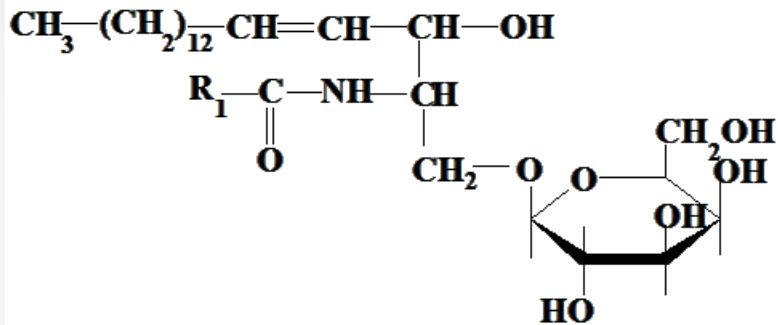
# Glykolipidy

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



- Příklad glycerolglykolipidu (diacylglycerolgalaktosid)
  - Výskyt u bakterií

# Sfingolipidy

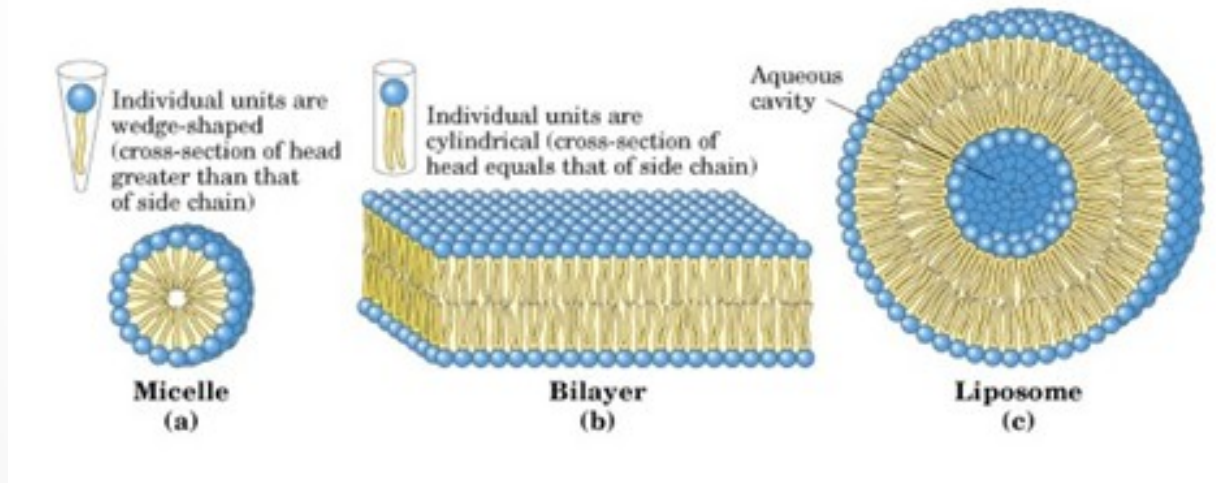


- Příklad sfingoglykolipidu – cerebrosid a gangliosid
  - Nervová tkáň

# Strukturní vlastnosti složených lipidů

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

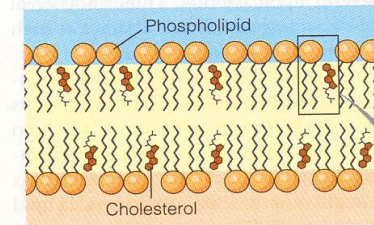
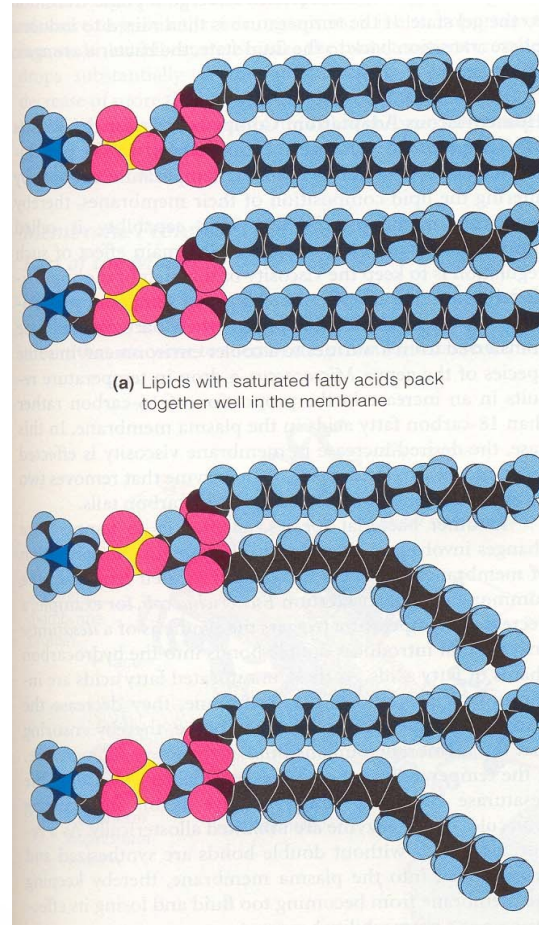
## Lipid Bilayers



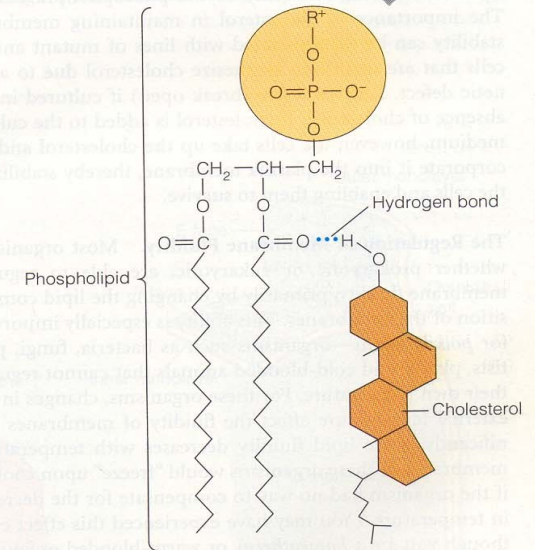
- Příklad struktur založených na vlastnostech „polárních“ lipidů, např. fosfolipidů



# Struktura biomembrán



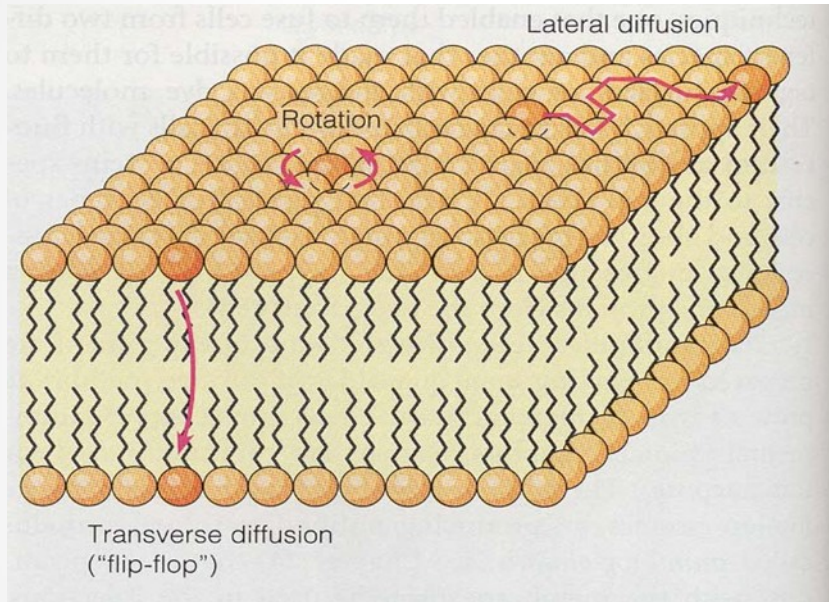
(a) Cholesterol in plasma membrane



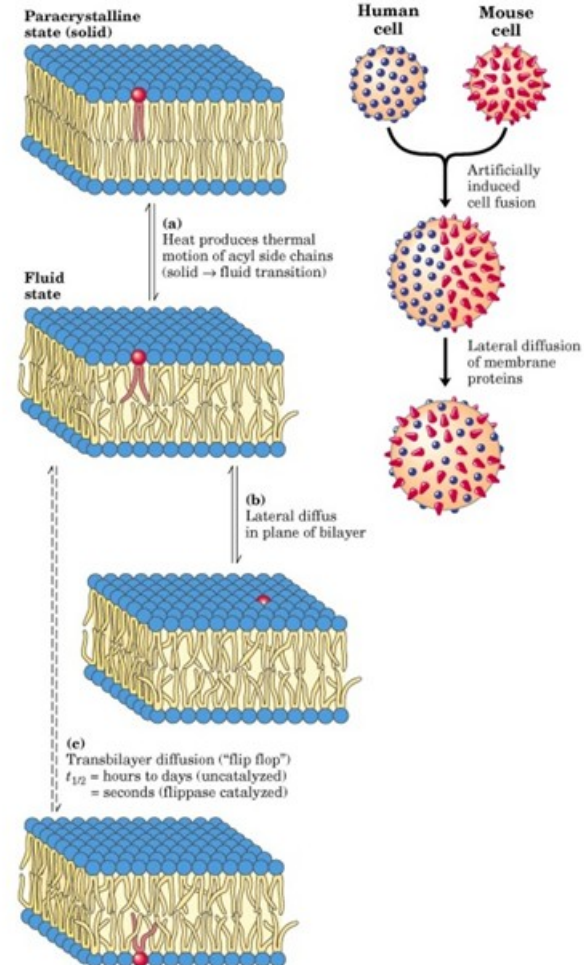
- Komponenty biomembrán

- Nenasycené MK – disorder
- Cholesterol - rigidita

# Vlastnosti biomembrán



## Bilayer Diffusion

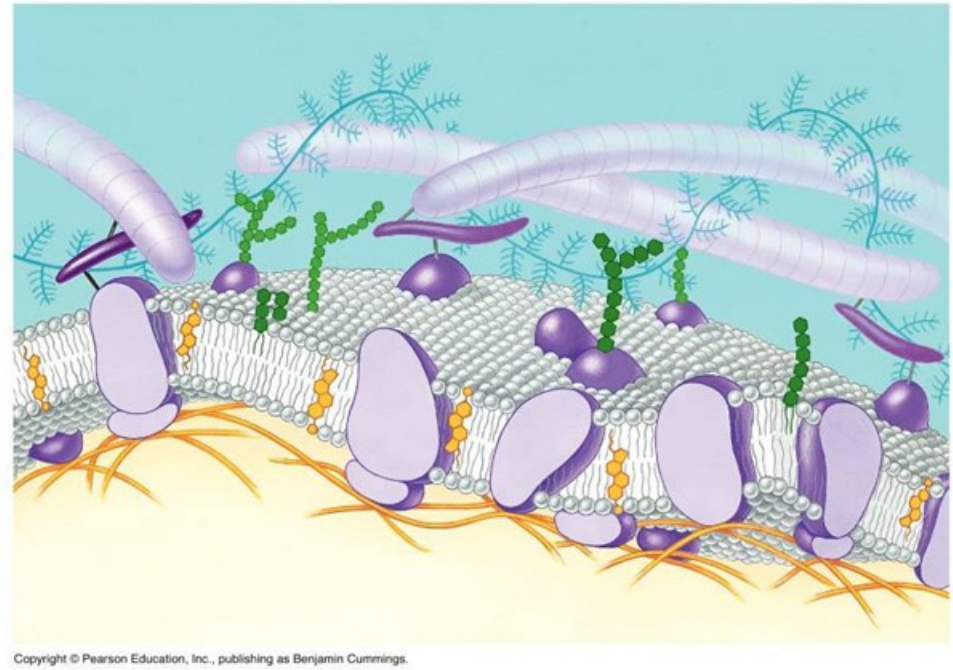
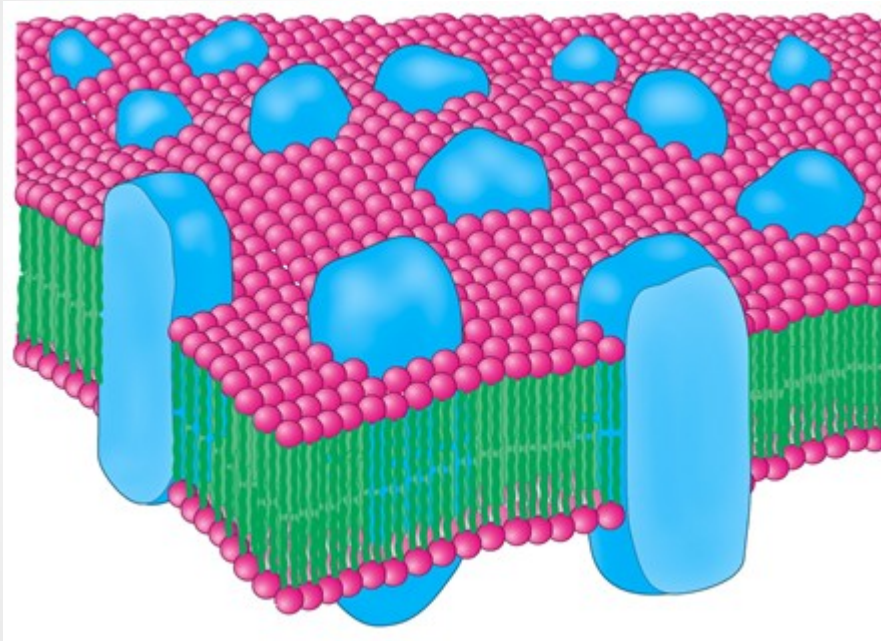


- Dynamika membránových komponent

# 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

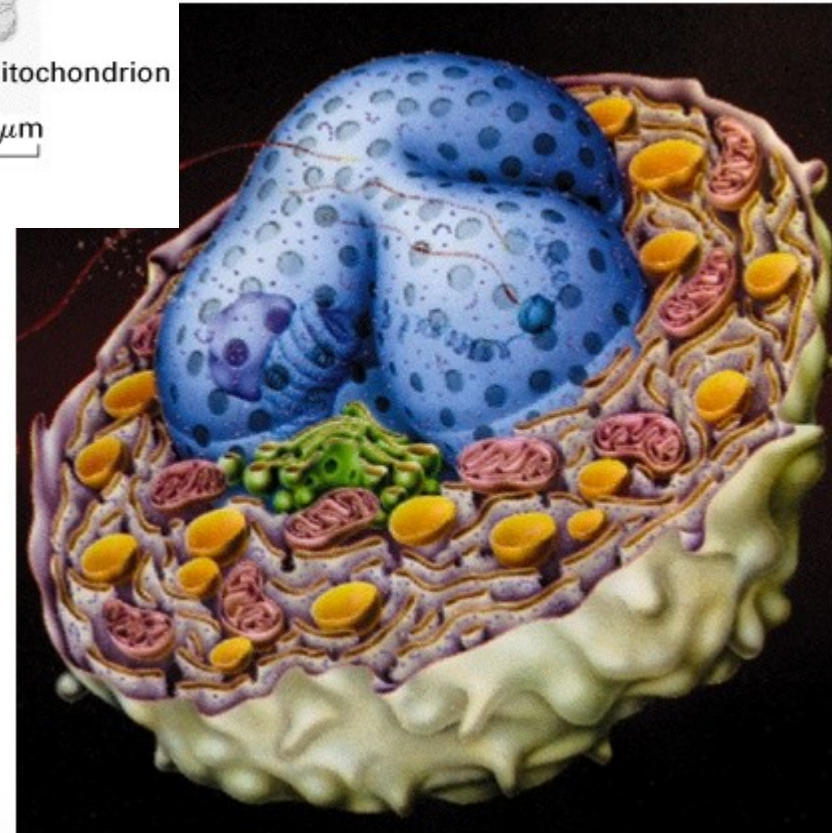
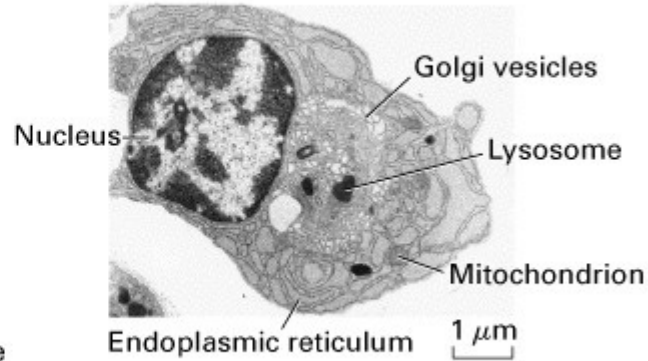
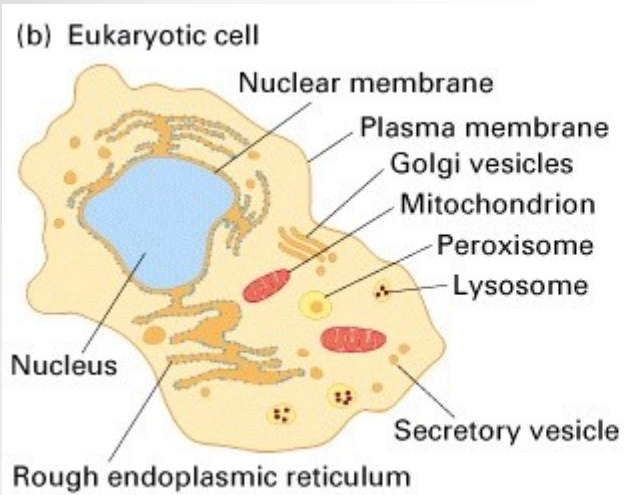


- Polotuhá membrána

# Funkce biomembrán

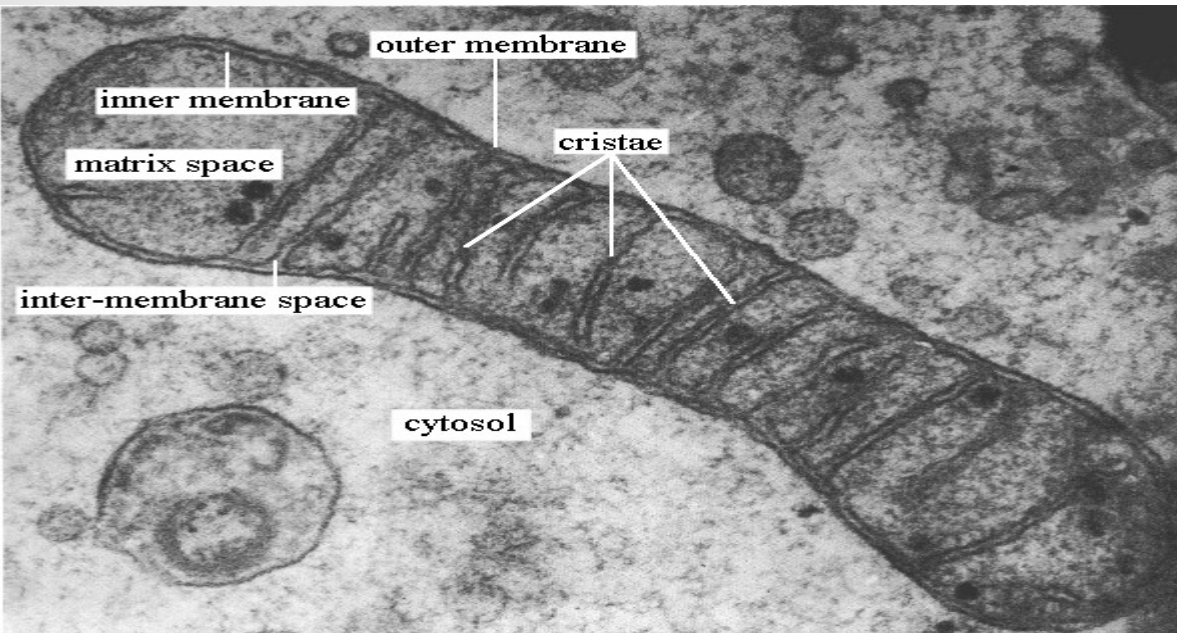
- Oddělovací – přepážka, organizace živých systémů – kompartmentace v regulačních pochodech
- Komunikační – umožňuje přenos materiálu a informací oběma směry, řízeně, význam v regulačních pochodech
- Organisovanost enzymových systémů
- Odpovídající vlastnosti
  - – volně propustná jen pro malé nepolární 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)

# Kompartmentace buňky



- Schema eukaryotní buňky

# Mitochondrie



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

