Otázka: Lipidy

Předmět: Chemie

Přidal(a): missacka

Lipidy – ,,lipos“ = tuk

– látky rostlinného i živočišného původu

– hydrofobní charakter – nerozpustné v H2O

– izolace extrakcí (např. benzínem, chloroformem…dají se např. vylouhovat)

Význam lipidů:

1) zdroj a rezerva energie (nejbohatší zdroj E: 38 kJ/g – sacharidy 17kJ/g), formou depotního tuku

2) strukturní fce – součástí biomembrán (fosfolipidy), součástí nervové tkáně (40%)

3) ochranná fce – obaluje orgány (př. ledviny), termoizolace (podkožní tuk, tuleni..), ochrana plodů a listů před ztrátou vody (vosky)

4) rozpouštědlo – hormonů, vitamínů A, D, E, K

Rozdělení lipidů:

- Lipidy
- v užším slova smyslu
- estery VMK a alkoholů nebo jejich derivátů
- zmýdelnitelné
- Izoprenoidy

– zákl. stavební jednotkou izopren

– nezmýdelnitelné

Zmýdelnitelné lipidy:

- **jednoduché**

– pouze lipidická část

– triacylglyceroly (oleje, tuky), vosky (rostlinné a živočišné)

- **složené**

– lipidická + nelipidicá část

– fosfolipidy, lipoproteiny, glykolipidy..

Triacylglyceroly:

– estery VMK a glycerolu

– glycerol: – propan – 1,2,3 – triol (glycerin)

– sladká, viskózní kapalina

– neomezeně mísitelná s H2O

– nejedovatá

– využití: lékařství (masti, sirupy), kosmetika (krémy), výbušniny (nitroglycerin)

– tepelným rozkladem vzniká akrolein (akrylaldehyd, z přepáleného oleje)

– **VMK:** – alifatické monokarboxylové kyseliny

– hydrofobní charakter

– v přírodě více než 100

– většinou sudý počet C a lineární řetězec

– obvykle v esterifikované formě, nikoli volné

– nasycené: palmitová CH3-(CH2)14-COOH

stearová CH3-(CH2)16-COOH

* arachová (eikosanová – 20C)

– **nenasycené:** cis uspořádání (ohnutý řetězec)

olejová CH3-(CH2)7-CH=CH-(CH2)7-CH3

linolová CH3-(CH2)4-CH=CH-CH2-CH=CH-(CH2)7-COOH

linolenová – C 18, 3 trojné vazby, esenciální

– esenciální: – vyšší počet dvojných vazeb

– cenné, zdraví prospěšné

– vliv na skupenství:

– **nasycené VMK**: stabilní, pevné skupenství (tuky)

– **nenasycené VMK**: méně stabilní, kapalné (oleje)

– např. v teple žluknou

Reakce:

– vznik esterů: **esterifikace**

+ R–COOH → + H2O

– **kyselá hydrolýza:** působení silné minerální kyseliny na tuk se tuk rozpadá zpět na VMK a glycerol

– **zásaditá hydrolýza**: vznik glycerolu a soli (stearan, palmitan) → mýdlo (R-COONa) (zmýdelnění = saponifikace)

– reakce triacylglycerolů:

- **ztužování olejů**

– řepkový, slunečnicový…

– nenasycené vazby, nestálé

→ katalytická hydrogenace oleje → tuhé tuky (z kyseliny olejové se stává kyselina stearová)

– stálejší vůči vzdušné oxidaci, účinkům mikroorganismů

– nezapáchají

- **vysychání olejů**

– některé podléhají radikálové oxidační polymeraci

– tvorba trvalého filmu

– užití: výroba fermeží, nátěrových hmot

– sikativ + olej = fermež, fermež + pigment = olejová barva

* sikkativ – sušidlo, Mn, Co nebo Pb soli naftenových kyselin

– také jako katalyzátory (urychlují polymeraci, vysychání olejů)

- **žluknutí tuků (olejů)**

– biochemický proces (rozklad pomocí mikroorganismů (plísně), vlhka, tepla…)

– štěpení nenasycených VMK na nižší karboxylové kyseliny (např. máselná)

– zápach

– znehodnocení vitamínů (do té doby nerozpustné se rozpustí)
*lidský tuk: zastoupena nejvíce kys. palmitová, stearová, olejová
– poměr nasycené : nenasycené: 2:3

Vosky

– **přírodní vosky:** estery alifatických VMK a vyšších alifatických alkoholů

– **alkoholy**: 16 – 80 C

- pevné, bezbarvé látky nerozpustné v H2O
- **cetylalkoho**l (hexadekan -1-ol, palmitylalkohol) – 16C
- **karnaubylalkohol** – 24C
- **cerylalkohol** – 26 C
- **myricylalkohol** – 30 C

– **VMK**: – pevné

– **k. laurová** – C 12

– k. myristová – C 14

– **k. palmitová** – C 16

– **k. stearová** – C 18

– **vlastnosti vosků:**

– působením lipas nezmýdelňují (štěpí tuky na VMK a glycerol)

– při normální T pevné, při vyšší měknou a tají

– chemicky nejednotné

Rostlinné vosky:

– na povrchu listů, plodů

– výroba rtěnek

– farmacie: kapsle

– polevy v potravinářství (proti rozpatlání)

– leštěnky – auta, boty, dřevo, kůže, podlahy

– kopírovací papír

- **karnaubský vosk** – palma

- **japonský vosk** – ptačí zob japonský
- candelilový vosk – mexický druh pryžce

Živočišné vosky:

– základem mastí (ochranná a emulgační fce)

- **včelí vosk** – plástve, svíčky

– příjemně voní

- **lanolín** – izolován z ovčí vlny

– součást krému na boty, černých mastí

- **vorvaňovina – „spermacet“**

– hmota v hlavové části vorvaně

– svíčky, námořníci na svícení

– pomáhá vorvaňovi se vyrovnat s tlakem v hloubkách

* Parafíny – vosky

– syntetické minerální

– tuhé alkany s dlouhým řetězcem

– výroba z ropy

Složené lipidy

– mlly amfifilní charakter (část hydrofilní i fobní)

– tvorba micel

– lipidická + nelipidická složka

– Fosfolipidy

- **fosfoacylglyceroly** – glycerol + fosfát (esterická vazba)

– biomembrány

- **sfingomyeliny** – sfingosin

– mozek, nervová tkáň

– Glykolipidy

- **cerebrosidy** – sfingosin + galaktosa

– mozek, nervová tkáň

- **gangliosidy** – galaktosa + glukosa

– receptory, imunitní systém

– Lipoproteiny

– kapsule, uvnitř špatně rozpustné látky (tuky, cholesterol)

– transport v polární krvi

Nezmýdelnitelné lipidy:

– terpenoidy

– steroidy (steroly, žlučové kyseliny)

Terpenoidy

– „izopreny“

– odvozeny od izoprenu (2-methyl -1,3-butadien)

– celistvý počet izoprenových jednotek

– dělení podle počtu izoprenových jednotek (mono (2 i.j. = 10C), di (4 i.j. = 20C)

– převážně rostlinného původu

– silice, balzám, pryskyřice

Monoterpeny

– 2 izoprenové jednotky

– převážně rostlinný původ

- **menthol**

– alkohol. skupina

– v listech máty peprné

– žvýkačky, mastičky, větrové bonbony

- **kafr**

– keton

– kafrová silice – lékařství (chladivý účinek)

– dříve výroba celuloidu (výroba fotografického filmu)

– tygří mast

– voní

- **limonen, citral**

– kůra citrusových plodů

– svěží vůně

– dobře hoří

- **pineny**

– silice jehličnanů (vůně lesa)

- **terpentýn**

– kapalina destilovaná z jehličnanů

– směs terpenů (dají se izolovat např. pineny)

– ředidlo do olejových barev, nátěrové hmoty

- **kantharidin**

– afrodisiakum (způsobuje lepší prokrvení)

– „ze španělských mušek“

– v hemolymfě puchýřníků

Seskviterpeny

– 3 i.j.

– převážně rostlinného původu

– pryskyřice, silice, fytohormony

– chmel otáčivý

- **humulen**

– kůra citrusových plodů

– hořká chuť

- **matricin**

– v léčivých silicích (olejovité éterické látky)

– *Matricaria chamomilla* – heřmánek

- **kyselina abscisová**

– fytohormon (navozuje období vegetačního klidu, opad listů)

– defoliační účinek

Diterpeny

– 4 i.j.

– rostlinný původ

- **vitamin A**

– rozpustný v tucích

– tvorba očního pigmentu

– mrkev

- **fytol**

– nenasycený alkohol

– složka chlorofylu (4 pyrolová jádra, porfyrinový kruh, uvnitř Mg)

– navázán esterovou vazbou

- **THC (tetrahydrocannabinol)**

– konopí (květenství)

– psychotropní účinky marihuany

– dobře rozpustný v org. rozpouštědlech, tucích, alkoholu

– syntetický – marinol, dronabilon

Triterpeny

– 6 i.j.

- **betulin**

– výborně hoří

– v kůře břízy (bílé zbarvení)

– protizánětlivé účinky

Tetraterpeny

– 4 i.j.

– důležitá rostlinná barviva

- **karoten**

– antioxidant (likviduje volné radikály – udržuje mládí (omezení tvorby vrásek))

– prekurzor vitaminu A

- **lykopen**

– antioxidant

– snižuje riziko rakoviny

– rajčata

- **lutein**

– ze skupiny xantofylů

– slunečnice, žloutky, peří kanárka, květy

– podpora dobrého vidění

Polyterpeny

– stovky i.j.

– rostlinná barviva

- **gutaperča**

– nepružný kaučuk (relativně tvrdý)

– el. izolant

– trans izomer

– první golf. míčky, výplň zubních kanálků

- **přírodní kaučuk**

– z latexu kaučukovníků (gumovník)

– výroba pryže

– od r. 1932 – i synteticky

– cis izomer

Steroidy

– odvozeny od triterpenů (oxidací)

– přírodní (rostlinný, živočišný původ)

– bezbarvé, krystalické látky

– v H_2O nerozpustné

– základní kostra – steran (cyklopentanoperhydrofenanthren)

*perhydro – doplněny vodíkem

Steroly

- fytosteroly
- zoosteroly

Fytosteroly

- **ergosterol**

– provitamín vitaminu D (slunečním zářením)

– vit. D – upraví Ca, při nedostatku degradace kostí (křivice)

– v kvasnicích, nižších houbách

Zoosteroly

- **cholesterol**

– stabilizuje biomembrány (nepolární části uvnitř, OH u P hlavy)

→ zvyšuje tuhost, snižuje propustnost

– tělo syntetizuje samo (není třeba příjem z potravy)

– v živočišných tucích

– ***prekurzor pro syntézu***: ***– vitaminu D1***

– pohl. hormonů *(progesteron, estradiol)*

– kortikoidních hormonů

– žlučových kyselin

– nerozpustný v H_2O

– v krvi ve formě rozpustných lipoproteinů

– dělení podle hustoty:

- ***HDL*** *(high density lipoprotein)*

– odváděn do jater (rozklad, vyloučení z těla)

– chrání před usazováním LDL cholesterolu (rozpustí jej)

- ***LDL*** *(low density lipoprotein)*

– přivádí cholesterol do buněk, cévních stěn

– příčina aterosklerózy (arteriosklerózy) – kornatění

→ usazují se tuky, Ca2+ soli

→ céva zanesená, nepružná

→ infarkt, iktus (mozková mrtvice)

– měření hladiny v krvi: v mmol/l

– 5,2 (200 mg/dcl) – nízká hladina

– 5,2 – 6,2

– nad 6,2 – vysoká hladina, lékařský dohled

Žlučové kyseliny

– nejznámější – ***kyselina cholová***

– produkovány v játrech, hromadí se ve žlučníku
– směs karboxylových kyselin

– emulgují tuky → lepší vstřebávání
– problémy spojené s potravou: tučné jídlo – ↑ produkce (až 2násobek, běžně 0,7-1,2 l/den)

– obezita – ↑ produkce, ↑ hustota (z cholesterolu krystalky – žlučové kameny)

Steroidní hormony
a) pohlavní hormony
– šišinka
– ženské: ***progesteron*** (řídí 1. fázi těhotenství)
estrogen (zrání Graafova folikulu, příprava děložní sliznice)

– mužské: ***testosteron***
– steroidní anabolika: napodobenina testosteronu (v podstatě pohl. hormony)

– zvyšují metabolismus AMK → nárůst svalové hmoty
– v lékařství ***– růstové hormony*** (*ekdyzon – svlékací hormon bezobratlých)

1. **b) kortikoidní hormony**
   – kůra nadledvinek
   – vliv na metabolismus ($C_6H_{12}O_6$)
   – kortizon (léčba očních zánětů, astma, onemocnění kůže, tlustého střeva, záněty kloubů)
   – riziko předávkování – vysoký tlak, infekce, cukrovka, žaludeční vředy (50. léta)
   – malé dávky neškodné (dlouhodobě méně než 5 mg, krátkodobě až 1000 mg)
   – výhoda: lokální působení hormonu (nikoli v celém těle)
   – v těle denně syntetizováno 20mg hydrokortizonu

– prednison – při alergiích

- **glukokortikoidy** – hospodaří s glukózou, vliv na regeneraci, posilují imunitní systém (potlačí imunitní reakci)
  – kortizol (hydrokortizon)
- **mineralokortikoidy** – hospodaří s ionty, s H_2O (hlavně v ledvinách – řídí vstřebávání)
  – aldosteron (antidiuretický hormon)

Steroidní glykosidy
– steroidní + cukerná část
– posilují činnost srdce
– digitoxiny – náprstník
– bufotoxiny – ropucha (bufo bufo)
– parotidy (přeměněné příušní jedové žlázy)

Metabolismus lipidů

– katabolismus – odbourávání (přes triózafosfát)
– anabolismus – syntéza

Katabolismus:

– z potravy
– z depotního tuku

– trávicí soustava – nutné enzymy (hydrolázy – pankreatické lipázy)

– triacylglycerol: v žaludku rozrušeny 2 krajní esterové vazby → monoacylglycerol + 2 VMK

– tenké střevo: glycerol + 3 VMK (štěpení na NMK – kys. máselná – zápach zvratků)
– glycerol + VMK vstřebávány do buněk tenkého střeva, zpětně reesterifikovány
→ **chylomikrony**

Chylomikrony

– micely lipoproteinů a cholesterolů (transport krevním řečištěm)

– v buňkách katabolismus: glycerol + VMK

Osud glycerolu: – vstupuje do metabolismu sacharidů

- buď odbouráván – ***glykolýza*** (→ CO_2 + H_2O + ATP)
- ***glukoneogeneze*** (při potřebě cukrů, → $C_6H_{12}O_6$)

Osud VMK:
– putuje do cytoplazmy buněk → 2 děje
1) aktivace VMK
– navázání VMK na HSCoA (koenzym A) (nálepka, aktivace, spolupráce s enzymy → má se zpracovat)
– energeticky náročné

R-COOH + HSCoA + ATP → R-COSCoA + H_2O + AMP + PP

R-COSCoA – aktivovaná (acylkoenzym A – př. stearylkoenzym A)

2) β – oxidace
– Feodor Lynen
– 1964 – za objev β – oxidace Nobelova cena
– *„Lynenova spirála“* → zisk stejných částí (2 C acetylů CoA)
– cyklický proces, postupně zkracuje řetězec VMK
– průběh reakce na 3. C

* T, C, B – odbourávají se na univerzální buněčné platidlo ACoA

1. Lipidy – maturitní otázka z chemie (2)
2. Tuky (lipidy) – maturitní otázka
3. Lipidy – maturitní otázka z biochemie