

Лекция №4

Липиды. Классификация и особенности структуры. Наноструктуры, образуемые липидами

Липиды (от греческого "липос" – жир) - низкомолекулярные органические вещества, мало растворимые в воде и хорошо растворимые в неполярных органических растворителях (эфир, бензол, хлороформ, гексан). При сходных физико-химических свойствах липиды по своему химическому составу относятся к разным классам органических соединений.

Биологические функции липидов:

Структурная. Липиды являются структурными компонентами клеточных мембран.

Энергетическая. Являются наиболее энергоемким питательным веществом. 1 г липидов дает организму примерно 39 кДж энергии, в 2 с лишним раза больше, чем углеводы. Липиды являются наиболее компактной формой депонирования энергии в клетках.

Защитная. Жировая прокладка предохраняет животных от переохлаждения и механических воздействий. Восковые соты пчел служат для хранения запасов меда и выведения потомства. Восковой налет на листьях предохраняет от потери влаги.

Регуляторная. Некоторые липиды являются предшественниками гормонов и витаминов.

Классификация липидов.

Простые липиды (содержат только атомы С, Н и О)

- жирные кислоты
- триглицериды
- воска

Сложные липиды (дополнительно содержат Р и N)

- фосфолипиды
- гликолипиды

Производные липидов

- стероиды
- каротиноиды
- терпены

Жирные кислоты

В живых организмах встречаются, как правило, монокарбоновые (с одной COOH группой) жирные кислоты с четным числом атомов углерода.

Четное число атомов С в жирных кислотах объясняется особенностью их метаболизма – в живых организмах жирные кислоты синтезируются и расщепляются по двухуглеродным фрагментам. Жирные кислоты бывают насыщенные (не содержат кратных связей) и ненасыщенные (содержат одну или несколько двойных связей).

Насыщенные – общая формула $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, где $n=10-18$.

Ненасыщенные жирные кислоты имеют, как правило, цис-конфигурацию, т.е. в природе преобладают цис-изомеры ненасыщенных жирных кислот.

Ненасыщенные жирные кислоты бывают с одной двойной связью – моноеновые и с несколькими – полиеновые. Примеры ненасыщенных жирных кислот:

$-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ – олеиновая

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ – линолевая

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ – арахидоновая

Все природные ненасыщенные жирные кислоты при комнатной температуре находятся в жидком состоянии, в то время как насыщенные – чаще в твердом. Наличие двойной связи снижает температуру плавления.

Полиеновые кислоты не синтезируются в организме человека, поэтому они должны обязательно поступать с пищей. Они необходимы для нормальной жизнедеятельности человека. Например, производные арахидоновой кислоты (простагландины) являются клеточными гормонами, регулируют многие процессы в организме человека. Полиеновые жирные кислоты относят к незаменимым жирным кислотам и объединяют в группу под названием витамин F.

Триглицериды

Это сложные эфиры жирных кислот и глицерина, являются наиболее распространенной группой липидов.

Глицерин представляет собой трехатомный спирт, в его молекуле могут образоваться сложноэфирные связи с остатками жирных кислот одна, две или три ОН-группы. В соответствии с количеством остатков жирных кислот различают моно-, ди- и триацилглицериды. Наиболее часто встречаются в природе триацилглицериды. Триацилглицериды не содержат ионизируемых (COOH , NH_2 и др. групп), поэтому их еще называют нейтральными липидами. Их общая формула представлена на рис. 1.

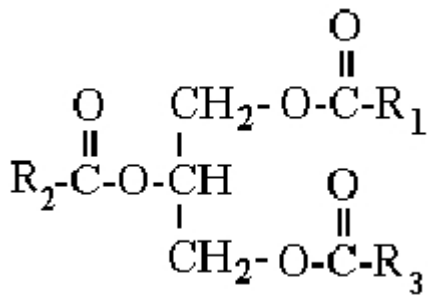


Рис.1. Общая формула триацилглицеридов, где R1, R2 и R3 – остатки жирных кислот.

Чем больше в молекуле остатков короткоцепочечных и ненасыщенных жирных кислот, тем ниже температура плавления липидов. Животные жиры содержат значительное количество остатков насыщенных жирных кислот и при комнатной температуре остаются твердыми (например, сливочное масло или свиное сало). Растительные жиры содержат много остатков ненасыщенных жирных кислот и при комнатной температуре бывают жидкими (например, подсолнечное или оливковое масло). Жир человека содержит примерно 70 % ненасыщенных жирных кислот и плавится при температуре около 15 °С.

Воска

Это сложные эфиры высших (т.е. содержащих большое количество атомов С) жирных кислот и высших двухатомных или многоатомных спиртов. Благодаря наличию длинноцепочечных остатков спиртов и кислот воска имеют довольно высокие температуры плавления и остаются твердыми при температурах 30-40 °С и выше. В природе воска выполняют в основном защитную функцию.

Воска входят в состав жира, покрывающего кожу, шерсть и перья. В норме кожа и волосы должны быть покрыты тонким слоем такого жира, если его не хватает, то кожа и волосы становятся сухими. Птицы обязательно смазывают свои перья жиром, чтобы они не намокали. Шерстяной жир – ланолин – широко используется в составе косметики. Восковым налетом покрыты листья многих засухоустойчивых растений. Восковой покров предохраняет их от потери влаги. Пчелы, осы и другие насекомые используют воск для строительства сот.

Фосфолипиды

Фосфолипиды относятся к группе сложных липидов, имеют в составе своей молекулы остаток фосфорной кислоты. Фосфолипиды делятся на глицерофосфолипиды и сфинго-фосфолипиды. Глицерофосфолипиды в качестве спирта содержат глицерин. Наиболее известным глицерофосфолипидом является фосфатидил -холин или лецитин (рис.2).

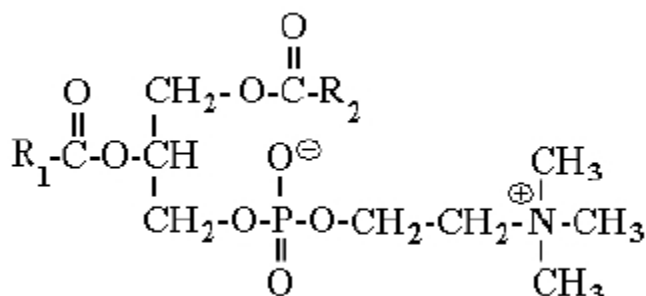


Рис. 2. Структура фосфатидилхолина

Фосфатидилхолин и его структурные аналоги являются главными липидными компонентами клеточных мембран.

Сфингофосфолипиды – это производные спирта сфингозина, глицерин они не содержат. Наиболее распространенными сфинголипидами являются сфингомиелины. Они содержатся в мембранах животных и растительных клеток, особенно много сфингомиелинов в мозговой и нервной ткани. Сфингомиелины и их производные образуют миелиновые оболочки аксонов – отростков нервных клеток, по которым передается нервный импульс.

Стероиды

Стероиды содержат в составе молекулы так называемый стероидный скелет – структуру их трех циклогексановых и одного циклопентанового кольца (рис.3). Кольца не ароматические, не содержат сопряженных двойных связей.

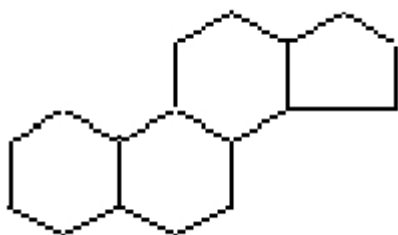


Рис.3. Стероидный "скелет"

К стероидам относятся холестерин, гормоны, витамины, растительные

алкалоиды. Холестерин (рис.4) содержится практически во всех тканях организма, это один из липидных компонентов клеточных мембран.

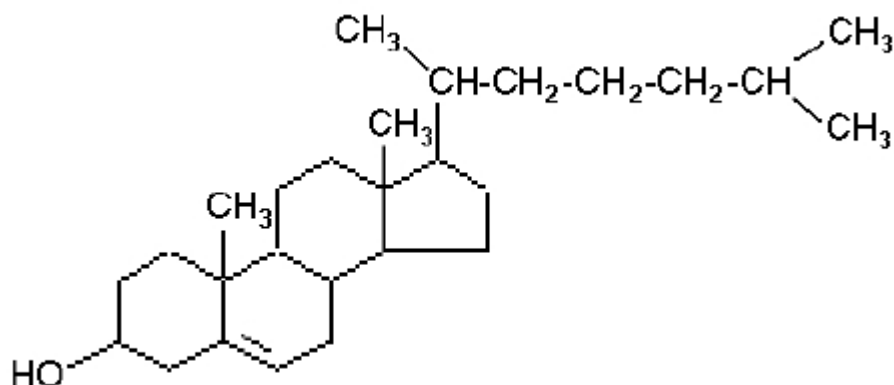


Рис.4. Структура холестерина

Холестерин служит предшественником для синтеза половых гормонов, гормонов коры надпочечников, желчных кислот, витамина D₃. Избыток холестерина приводит к атеросклерозу. При заболевании атеросклерозом в кровеносных сосудах возникают так называемые бляшки, состоящие из холестерина. В результате просвет сосуда уменьшается, что приводит к повышению кровяного давления и ухудшению кровоснабжения органа или ткани. Атеросклероз может привести к инсульту или инфаркту.

Каротиноиды

Каротиноиды – предшественники витамина А (ретинола). Входят в состав растений, придают им оранжевый цвет. В состав молекулы каротиноидов входит большое количество сопряженных двойных связей.

Терпены

Терпены – липиды, компоненты эфирных масел растений и ароматических смол, являются душистыми веществами. Многие терпены построены из изопреновых звеньев.

При $n=6$ образуются сесквитерпены, наиболее распространенные из терпенов. Каучук – природный полимер изопрена, n - сотни и тысячи.

Строение и работа биологических мембран

Биологические мембраны представляют собой тонкие (4-6 нм) пленки. Это ансамбли липидных и белковых молекул, удерживаемых вместе нековалентными взаимодействиями.

Биологические функции мембран

Структурная. Клеточная мембрана отделяет клетку от окружающей среды, внутриклеточные мембраны делят клетку на отдельные отсеки – органеллы.

Транспортная. Мембрана обеспечивает селективный транспорт веществ внутрь и наружу клетки.

Рецепторная. Интегрированные в клеточную мембрану рецепторы участвуют в восприятии внешних сигналов и передают информацию в клетку.

Метаболическая. Большинство ферментов связано с мембранами, многие процессы превращения веществ и энергии происходят на мембранах (в т.ч. на мембранах митохондрий и хлоропластов).

Липиды мембран – в основном фосфолипиды, гликолипиды и холестерин. Все эти липиды являются амфифильными, самопроизвольно агрегируют в бислой. Основу мембраны составляет липидный бислой. Полярные "головки" молекул липидов обращены наружу, в сторону водной среды; неполярные, гидрофобные "хвосты" находятся внутри бислоя. В липидный бислой вкраплены мембранные белки. Периферические белки связаны с гидрофильной поверхностью бислоя с образованием нековалентных связей. Эти связи не прочные, поэтому периферические белки можно легко отделить от мембраны, например при обработке поверхностно-активным веществом.

Интегральные белки частично или полностью погружены в липидный бислой, могут пронизывать всю мембрану насквозь.

Строение мембран показано на рис. 5.

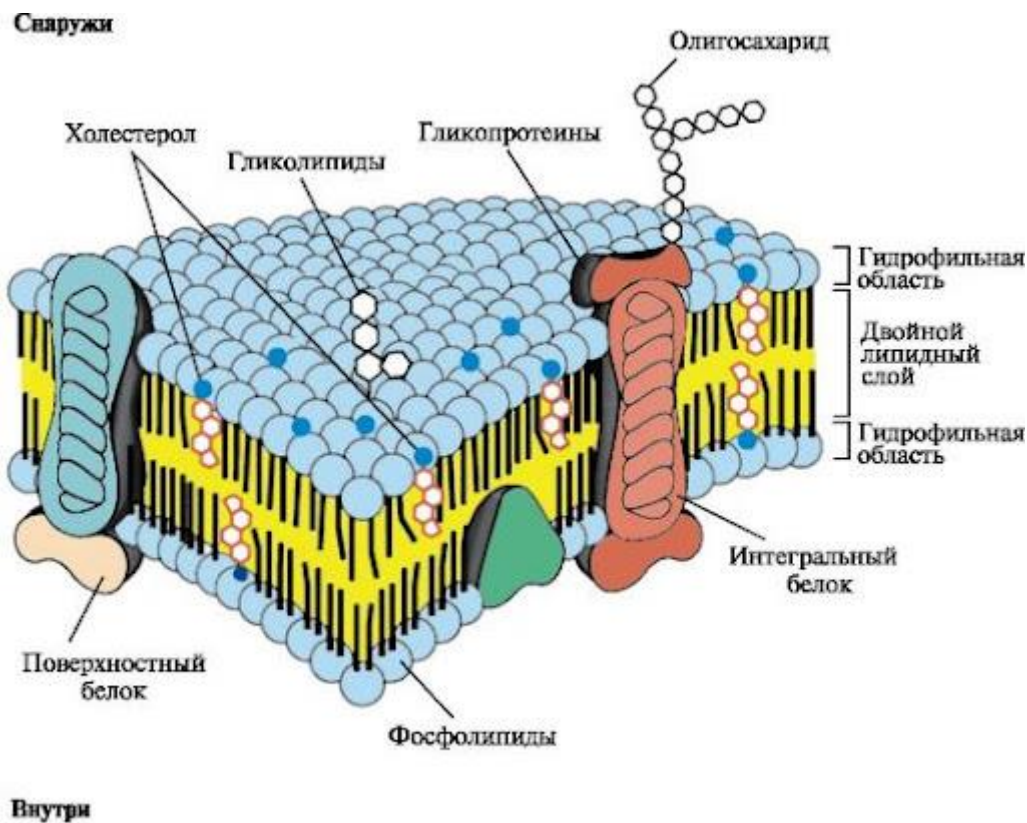


Рис.5. Строение биологических мембран

Элементы биомембраны подвижны (за счет теплового движения молекул) в латеральном направлении, т.е. вдоль поверхности мембраны. Перескок липидных молекул с одной поверхности на другую происходит редко, белки вообще не способны к такому перескоку.

Функции мембранных белков:

- участвуют в трансмембранном переносе веществ;
- катализируют происходящие на мембране химические реакции;
- специфически связывают определенные вещества на поверхности клетки;
- передают сигнал внутрь клетки.

Перенос веществ через мембраны (*мембранный транспорт*) делят на два вида – пассивный транспорт (диффузия) и активный транспорт.

Пассивный транспорт – перенос молекул в сторону понижения концентраций или электрохимического потенциала, осуществляется без затрат энергии.

Простая диффузия – происходит без участия мембранного белка. Простая диффузия отличается неизбирательностью и низкой скоростью процесса.

Облегченная диффузия – происходит с участием специфических

мембранных белков-переносчиков. Это интегральные белки, иногда они образуют канал в мембране. Транспортные белки избирательно связывают вещество и переносят его через бислой в сторону уменьшения его концентрации или электрохимического потенциала без затрат энергии. Облегченная диффузия отличается избирательностью (специфичностью) и высокой скоростью. Облегченная диффузия характерна для углеводов, аминокислот, органических кислот, гормонов, витаминов.

Активный (энергозависимый) транспорт – перенос молекул вещества через мембрану в сторону увеличения его концентрации или электрохимического потенциала. Осуществляется с помощью мембранных белков, использующих энергию гидролиза аденозинтрифосфата (АТФ).

Примером активного транспорта является работа Na^+/K^+ -АТФ-азы (К-насос). Мембранный белок Na^+/K^+ -аденозинтрифосфатаза (Na^+/K^+ -АТФ-аза) переносит ионы Na^+ и K^+ , причем Na^+ переносится из клетки, а внутрь клетки. Перенос сопровождается гидролизом АТФ и образованием аденозиндифосфата (АДФ) и фосфорной кислоты.

Схема работы Na^+/K^+ -АТФ-азы показана на рис.6.

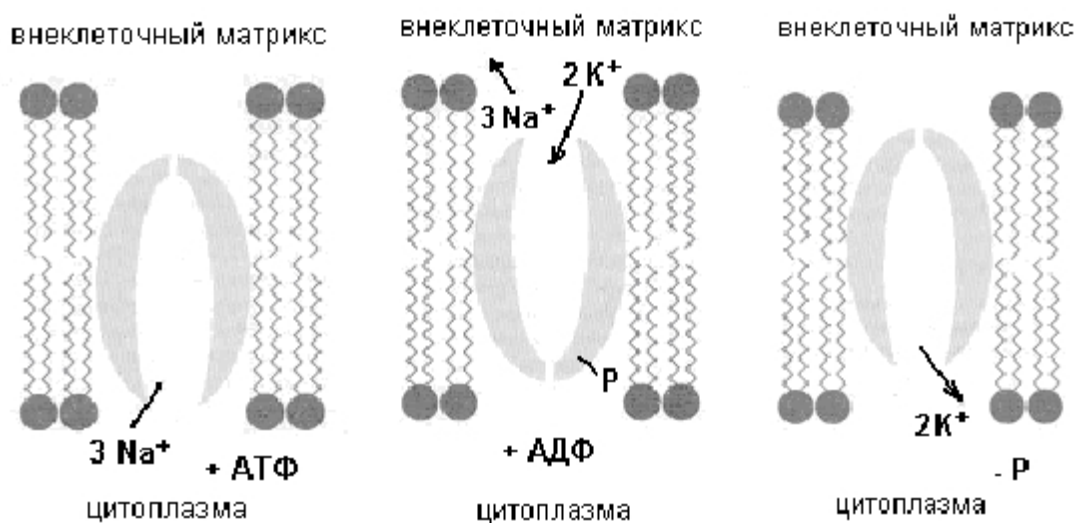


Рис. 6. Схема работы Na^+/K^+ -АТФ-азы

- Молекула АТФ из цитоплазмы связывается с активным центром АТФ-азы. Это сопровождается связыванием трех ионов Na^+ . Происходит гидролиз АТФ и фосфорилирование белка.
- Фосфорилирование белка приводит к изменению его пространственной структуры таким образом, что канал открывается наружу, ионы Na^+ освобождаются и выводятся, а с белком соединяются 2 иона K^+ .
- Происходит дефосфорилирование АТФ-азы и возврат к прежней пространственной структуре. При этом канал открывается внутрь клетки и

ионы K^+ выходят в цитоплазму. Белок возвращается в исходное состояние и снова готов к работе.

Роль ионных каналов в проведении нервного импульса.

Нервный импульс проводится по длинным отросткам нервных клеток – аксонам за счет последовательного открывания и закрывания натриевых каналов на мембране аксона. Нервный импульс представляет собой распространяющиеся вдоль аксона скачки электрического потенциала (разности потенциалов между внутренней и наружной сторонами мембраны).

каналы – это мембранные белки, селективно переносящие через мембрану ионы Na^+ путем облегченной диффузии. Na^+ - каналы на мембране аксона являются потенциалозависимыми, их открывание стимулируется действием электрического импульса, большего некоторой пороговой величины.

Работа Na^+ - канала:

Состояние покоя. Na^+ - канал закрыт, мембрана аксона поляризована, внутренняя поверхность заряжена отрицательно, наружная – положительно.

Распределение зарядов поддерживается за счет работы Na^+/K^+ -АТФ-азы.

Под действием стимулирующего электрического импульса Na^+ - канал открывается. В течение долей миллисекунд поток ионов натрия устремляется внутрь клетки, в сторону отрицательного заряда, при этом происходит деполяризация мембраны. Такой поток ионов является стимулирующим скачком потенциала (электрическим импульсом) для следующего по ходу аксона Na^+ - канала.

При деполяризованной мембране Na^+ - канал закрывается и инактивируется, т.е. делается не способным к реакции на следующий электрический импульс. Канал находится в инактивированном состоянии в течение нескольких миллисекунд, после чего поляризация мембраны восстанавливается (за счет работы Na^+/K^+ -АТФ-азы, которая откачивает натрий обратно из клетки) и канал переходит в исходное состояние покоя.