

Lipidy

związki niepolarne – wpływ na rozpuszczalność

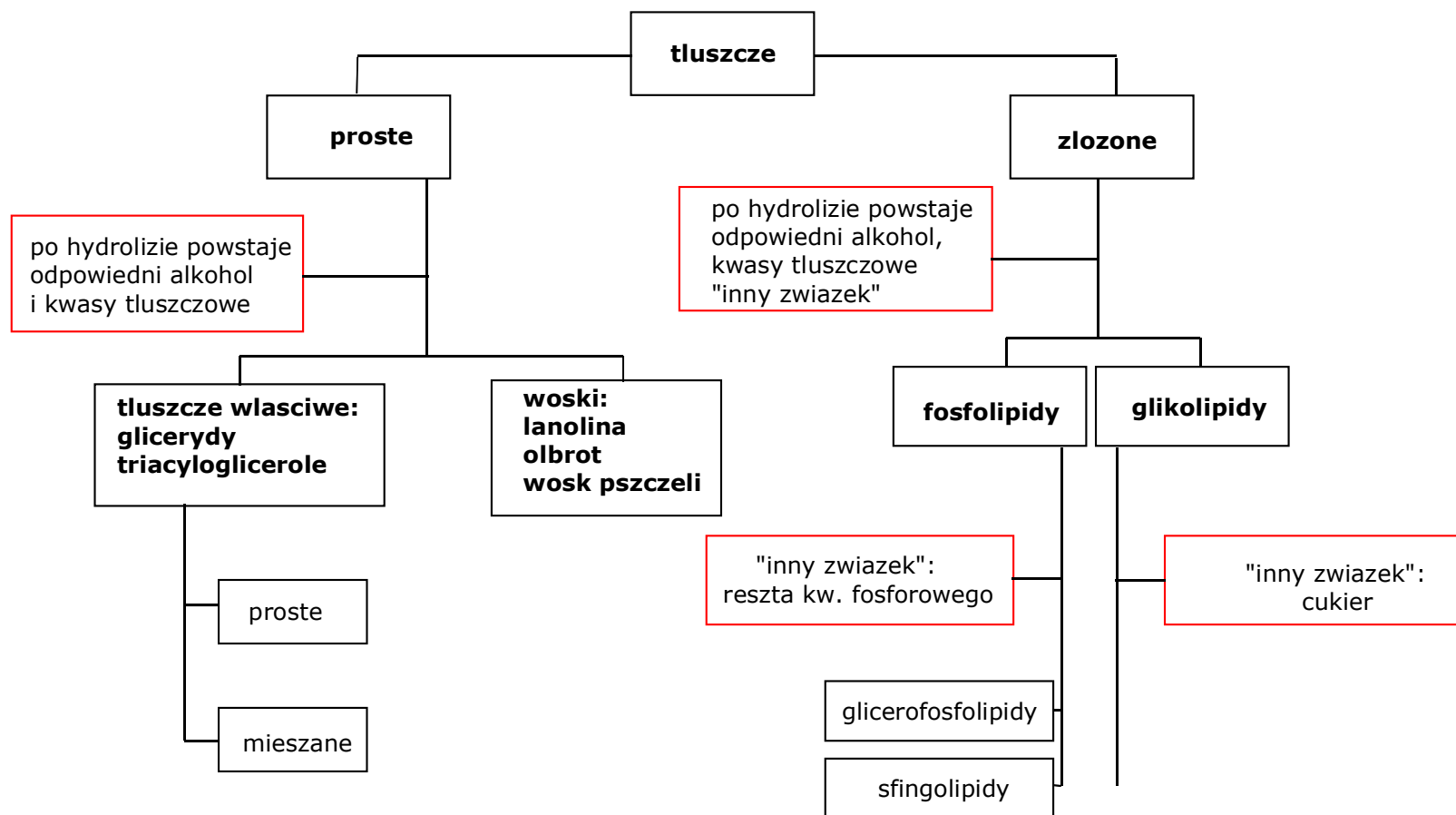
Tłuszcze: stałe (zwierzęce)
ciekłe (roślinne)

Tłuszcze: nasycone
nienasycone
wielonienasycone !

Lipidy: proste (tłuszcze właściwe, woski)
złożone (fosfolipidy, glikolipidy)
pochodne lipidowe (lipidy izoprenowe, steroidy)

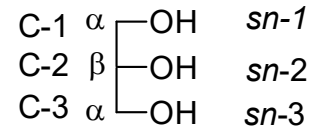
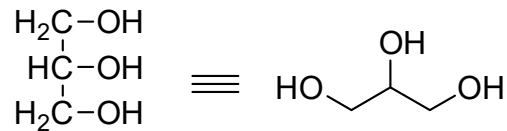
Lipidy

Podział tłuszczów



Lipidy proste

A. Tłuszcze właściwe = estery wyższych kw. tłuszczowych z glicerolem

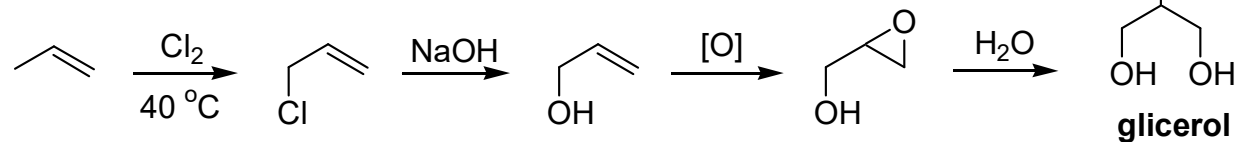


glicerol

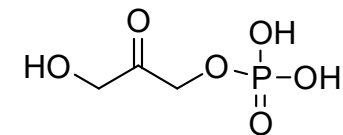
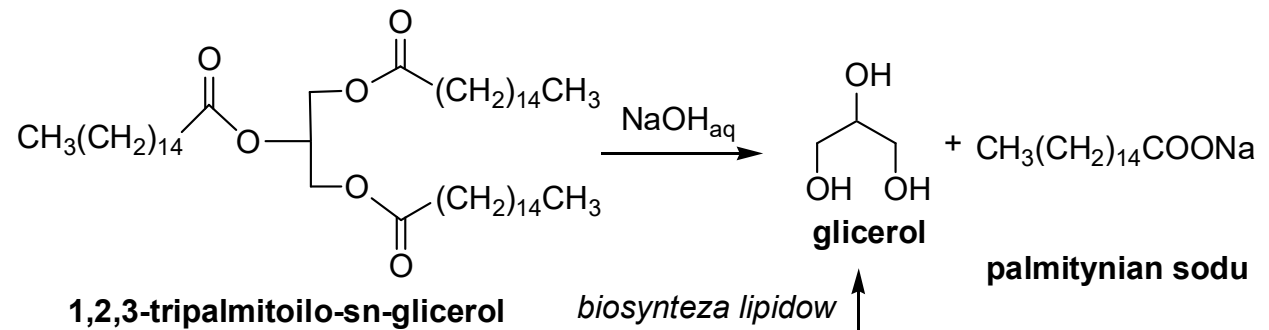
1,2,3-triacylo-*sn*-glicerol

Otrzymywanie glicerolu:

1). metoda przemysłowa



2). zmydlanie tłuszczów



fosfodihydroksyaceton

Lipidy proste

wykorzystanie glicerolu: przemysł

wykorzystanie wyższych kw. tłuszczowych:
FAME –

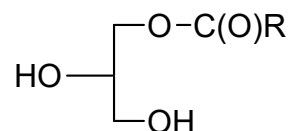
Wykorzystanie tłuszczu:

Lipidy proste

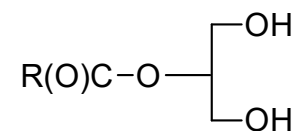
Acyloglicerole

lub

monoacyloglicerole

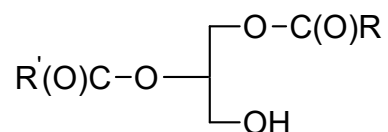


1-acylo-sn-glicerol

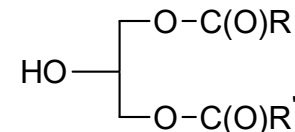


2-acylo-sn-glicerol

diacyloglicerole

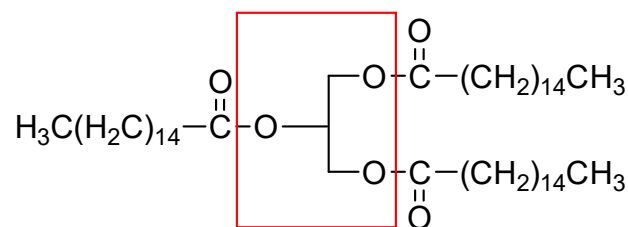


1,2-diacylo-sn-glicerol

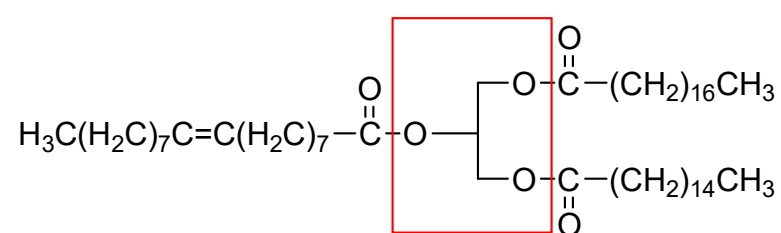


1,3-diacylo-sn-glicerol

triacyloglicerole



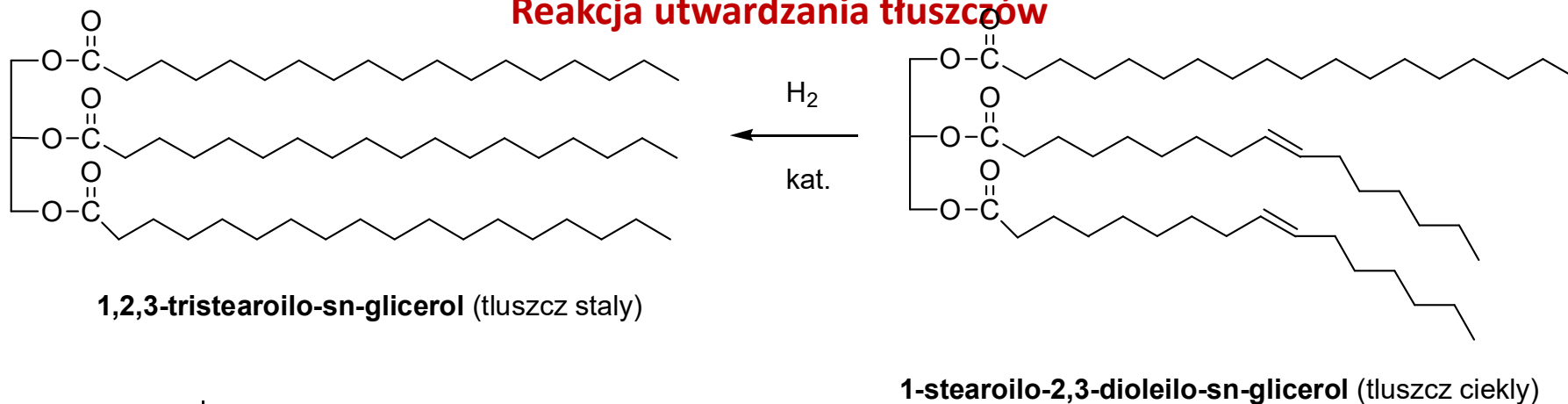
1,2,3-tripalmitoilo-sn-glicerol
(prosty)



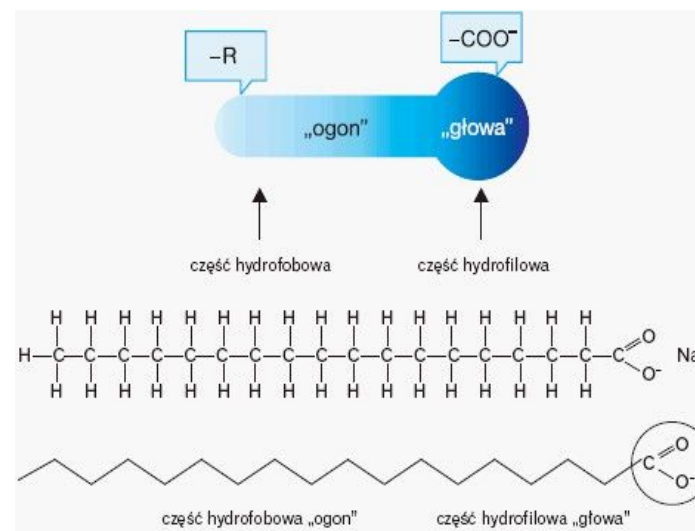
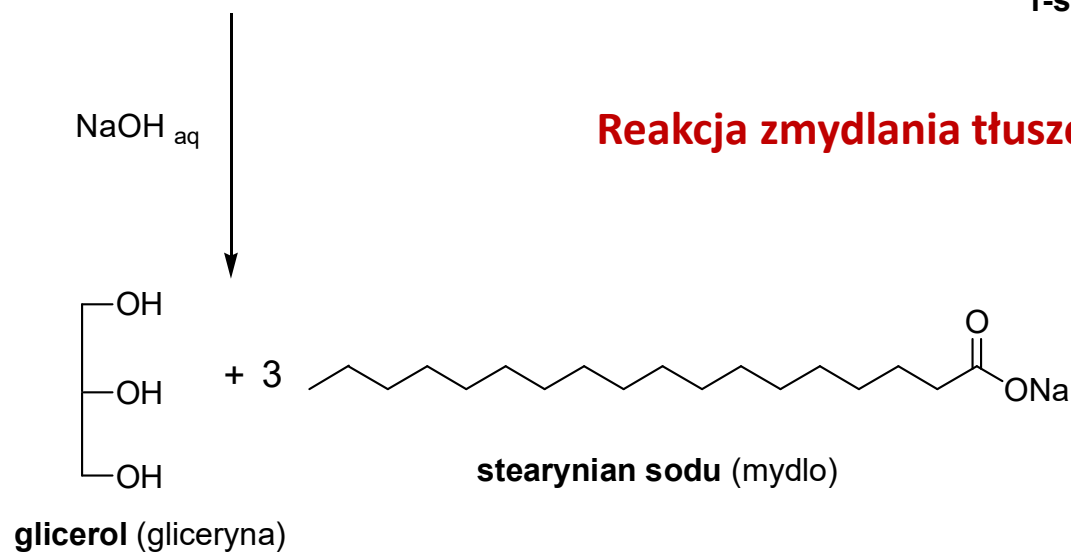
1-stearoilo-2-oleilo-3-palmitoilo-sn-glicerol
(mieszany)

Lipidy proste

Reakcja utwardzania tłuszczów



Reakcja zmydlania tłuszczów



Lipidy proste

Nasycone Kwasy Tłuszczowe

	nazwa zwyczajowa	nazwa systematyczna	wzór polstrukturalny
C 4	kw. masłowy	kw. butanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_2\text{COOH}$
C 5	kw. walerianowy	kw. pentanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_3\text{COOH}$
C 6	kw. kapronowy	kw. heksanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_4\text{COOH}$
C 7	kw. enantowy	kw. heptanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_5\text{COOH}$
C 8	kw. kaprylowy	kw. oktanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_6\text{COOH}$
C 9	kw. peralgonowy	kw. nonanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_7\text{COOH}$
C 10	kw. kaprynowy	kw. dekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_8\text{COOH}$
C 12	kw. laurynowy	kw. dodekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_{10}\text{COOH}$
C 14	kw. mirystynowy	kw. tetradekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_{12}\text{COOH}$
C 16	kw. palmitynowy	kw. heksadekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_{14}\text{COOH}$
C 17	kw. margarynowy	kw. heptadekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_{16}\text{COOH}$
C 18	kw. stearynowy	kw. oktadekanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_{18}\text{COOH}$
C 20	kw. arachidowy	kw. eikozanowy	$\text{CH}_3(\text{CH})_{18}\text{COOH}$

* Naturalne kwasy tłuszczowe zawierają parzystą ilość węgla w cząsteczce

Lipidy proste

Nienasycone Kwasy Tłuszczowe (NKT)

nazwa	wzor strukturalny
kw. oleinowy kw. Z-oktadek-9-enowy	 omega-9
kw. linolowy (LA) kw. Z,Z-oktadeka-9,12-dienowy	 omega-6
kw. linolenowy (ALA) kw. (9Z,12Z,15Z)-oktadeka-9,12,15-trienowy	 omega-3
kw. arachidowy (AA) kw. (5Z,8Z,11Z,14Z)-ejkoza-5,8,11,14-tetraenowy	

Lipidy proste

NNKT są niezbędne do:
budowy błon komórkowych
transportu lipidów
warunkują prawidłowy rozwój i wzrost organizmu
wpływają na stan skóry
powstają z nich hormony tkankowe
obniżają poziom cholesterolu we krwi
zapobiegają nadciśnieniu tętniczemu
zapobiegają zakrzepom krwi w naczyniach krwionośnych
zwiększają ukrwienie serca

Kwasy wielonienasycone:

- * linolowy –
- * linolenowy -
- * arachidonowy
- * eikozapentaenowy)
- * dokozaheksaenowy

Lipidy proste

Chemiczne wskaźniki właściwości tłuszczów:

- a) liczba kwasowa (liczba Kottstorfera) - jest miarą świeżości - jest to liczba mg KOH zużytego do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych w 1g tłuszczu.
- b) liczba zmydlenia - jest to liczba mg KOH potrzebna do zmydlenia 1g tłuszczu.
- c) liczba jodowa - liczba gram wolnego I₂ przyłączonego do 100g tłuszczu.
- d) liczba Reicherta-Meissla - ilość cm³ roztworu NaOH o stężeniu 0,1mol/dm³ potrzebna do zobojętnienia lotnych, rozpuszczalnych w wodzie kwasów, otrzymanych z 5g tłuszczu w ściśle określonych warunkach.

Lipidy proste

B. Woski =

Woski pochodzenia zwierzęcego:

Lanolina

Olbrót, spermacet (łac. *cetaceum*)

wosk pszczelej (łac. *Cera flava*)

- ✓ Ciała stałe
- ✓ nierozpuszczalne w wodzie
- ✓ Tworzą warstwę ochronną

Woski pochodzenia roślinnego:

Olej jojoba (temp. top. 7 °C)

Carnauba (temp. top. 85 °C)

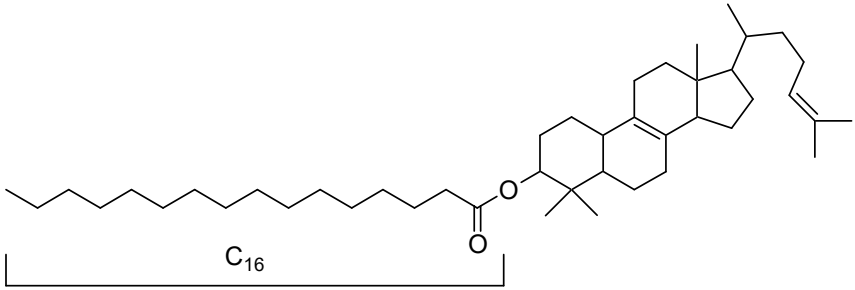
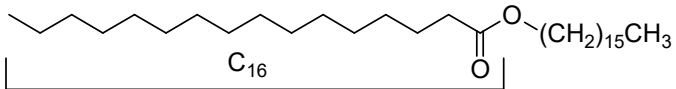
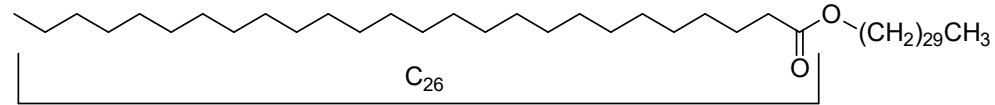
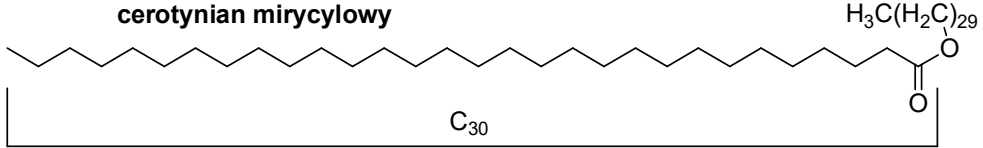
Kandelina

Woski pochodzenia naturalnego:

Cerezyjna

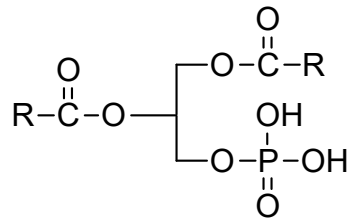
Ozokeryt (nie mylić z parafiną)

Lipidy proste - woski

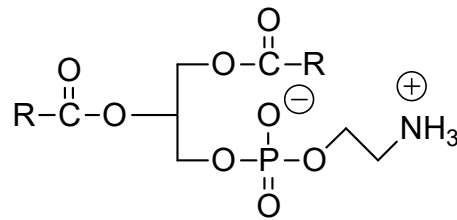
wosk	wzór strukturalny	wykorzystanie
<p>lanolina</p> <p>topi się 38-42 °C dobrze wiąże wodę - tworzy emulsje</p>	 <p>C_{16}</p> <p>palmitoillanosterol</p>	<p>przemysł kosmetyczny i farmaceutyczny</p>
<p>olbrot</p>	 <p>C_{16}</p> <p>palmitynian cetylowy</p>	<p>swiece masci, kremy, leki, kredki</p>
<p>wosk pszczele</p> <p>topi się przy 62-72 °C (w zależności od składu) oznaczenie E-901</p>	 <p>C_{26}</p> <p>cerotynian mirycylowy</p>  <p>C_{30}</p> <p>melisynian mirycylowy</p>	<p>przemysł kosmetyczny i farmaceutyczny inne</p>

Lipidy złożone - fosfolipidy

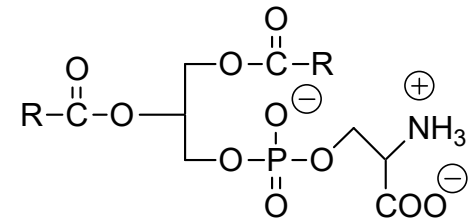
glicerofosfolipidy



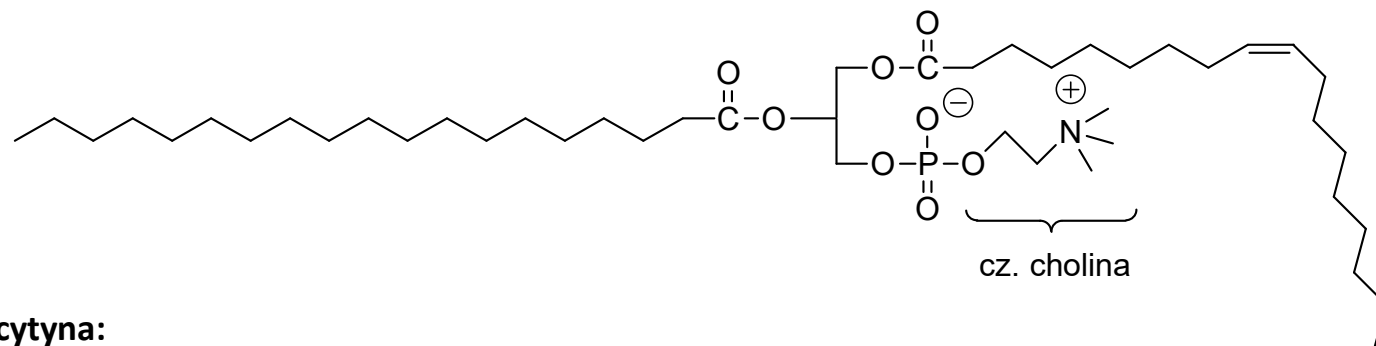
Kwas fosfatydowy



**fosfatydyloetanoloamina
(kefalina kolaminowa)**



**fosfatydyloseryna
(kefalina serynowa)**



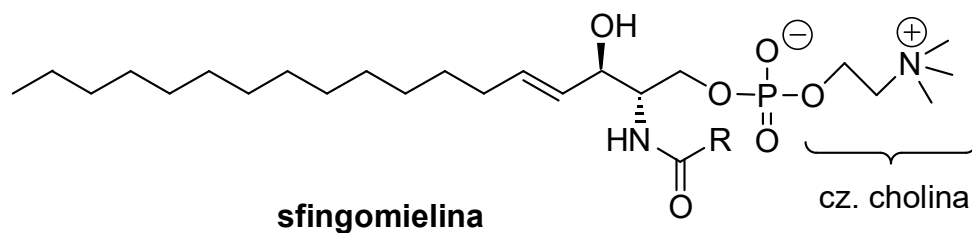
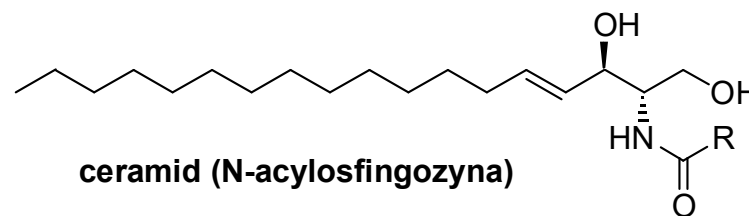
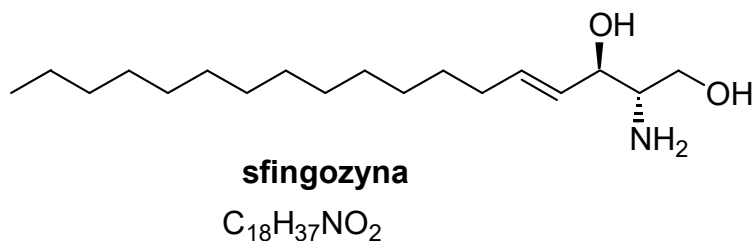
**fosfatydylocholina
(lecytyna)**

Lecytyna:

składnik bł. komórkowych i tk. mózgowej
otrzymywana z żółtka jaj kurzych
dodatek do żywności (E 322)
używana do celów leczniczych

Lipidy złożone - fosfolipidy

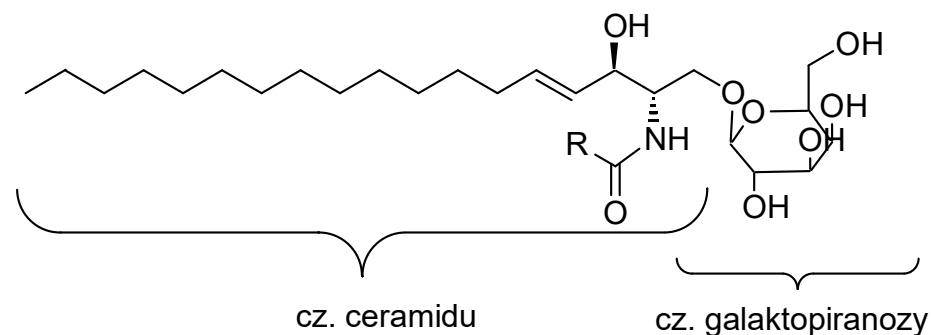
Sfingofosfolipidy –



**R = kwas stearynowy $C_{17}H_{35}COOH$,
palmitynowy $C_{15}H_{31}COOH$,
lignocerynowy $C_{23}H_{47}COOH$,
nerwonowego $C_8H_{17}-CH=CH-(CH_2)_{13}COOH$**

Lipidy złożone - glikolipidy

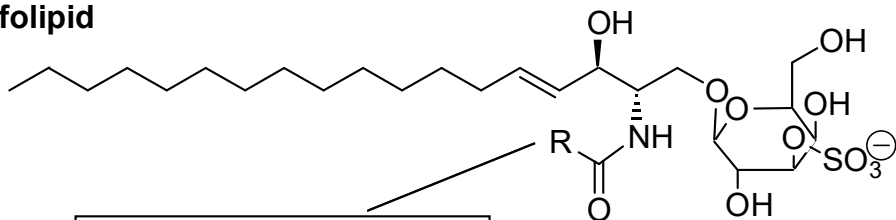
glikosfingolipidy \rightleftharpoons cerebrozydy \rightleftharpoons galaktocerebrozyd



R	kwasy	nazwa
$C_{22}H_{45}CHOHCOOH$	cerebronowy	cerebron
$C_{8}H_{17}-CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_2-COOH$	nerwonowy	nerwon
$C_{23}H_{47}COOH$	lignocerynowy	kerazyn

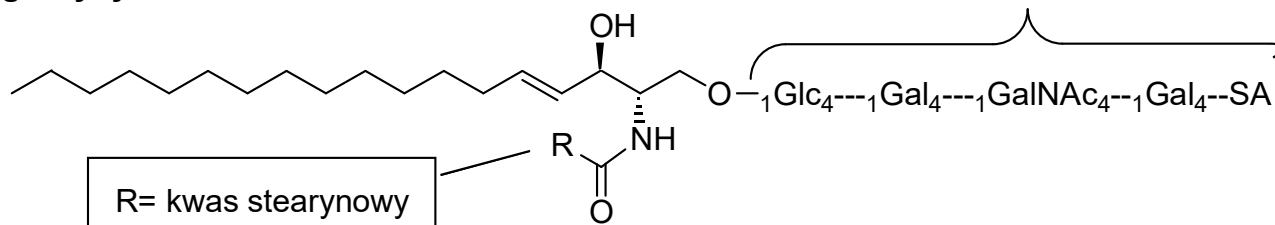
Lipidy złożone - glikolipidy

Sulfolipid



C₂₄ : kwas nerwonowy
kwas lignocerynowy

Gangliozydy - istota szara mózgowia



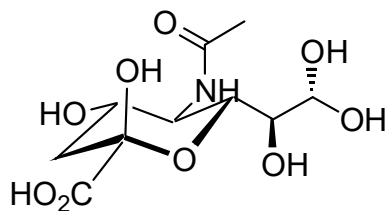
R= kwas stearynowy

disjalogangliozyd

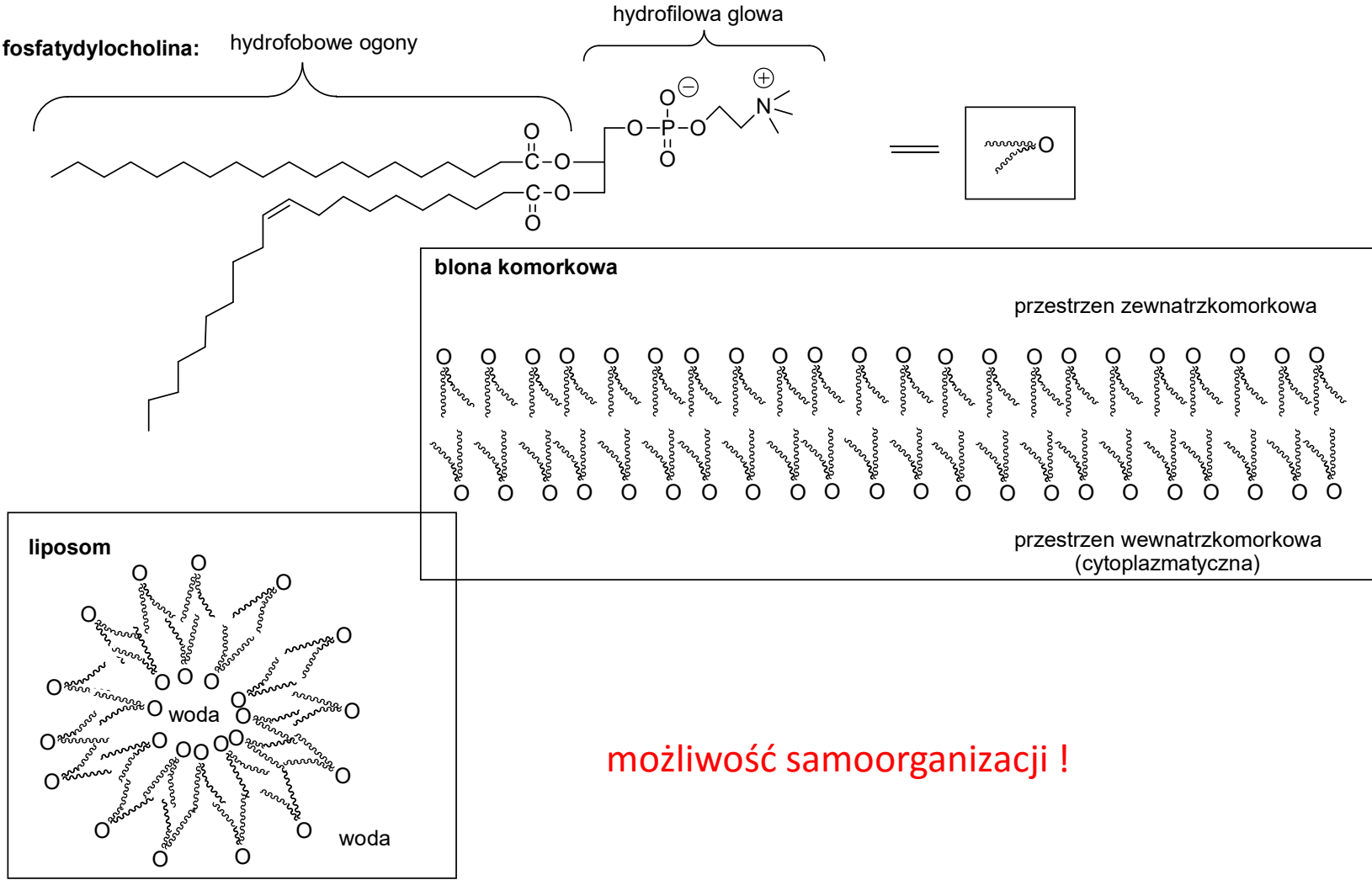
oligosacharyd

reszty kwasów sjałowych

SA=kwas N-acetylneuraminowy (ang. *sialic acid* N-acetylneuraminic acid, NeuAc, NANA)

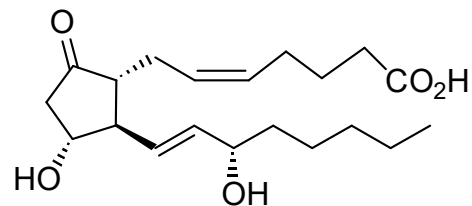


Lipidy złożone – właściwości amfipatyczne



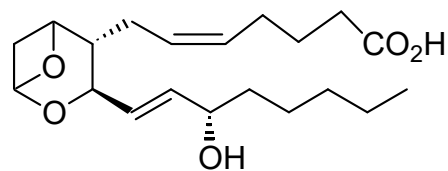
Eikozydy ← NNKT (C₂₀)

prostaglandyny (PGs)



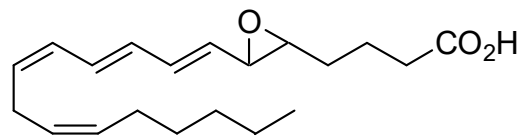
PG E₂

tromboksany (TXs)



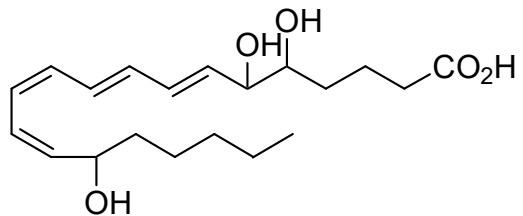
TX A₂

leukotrieny (LTs)



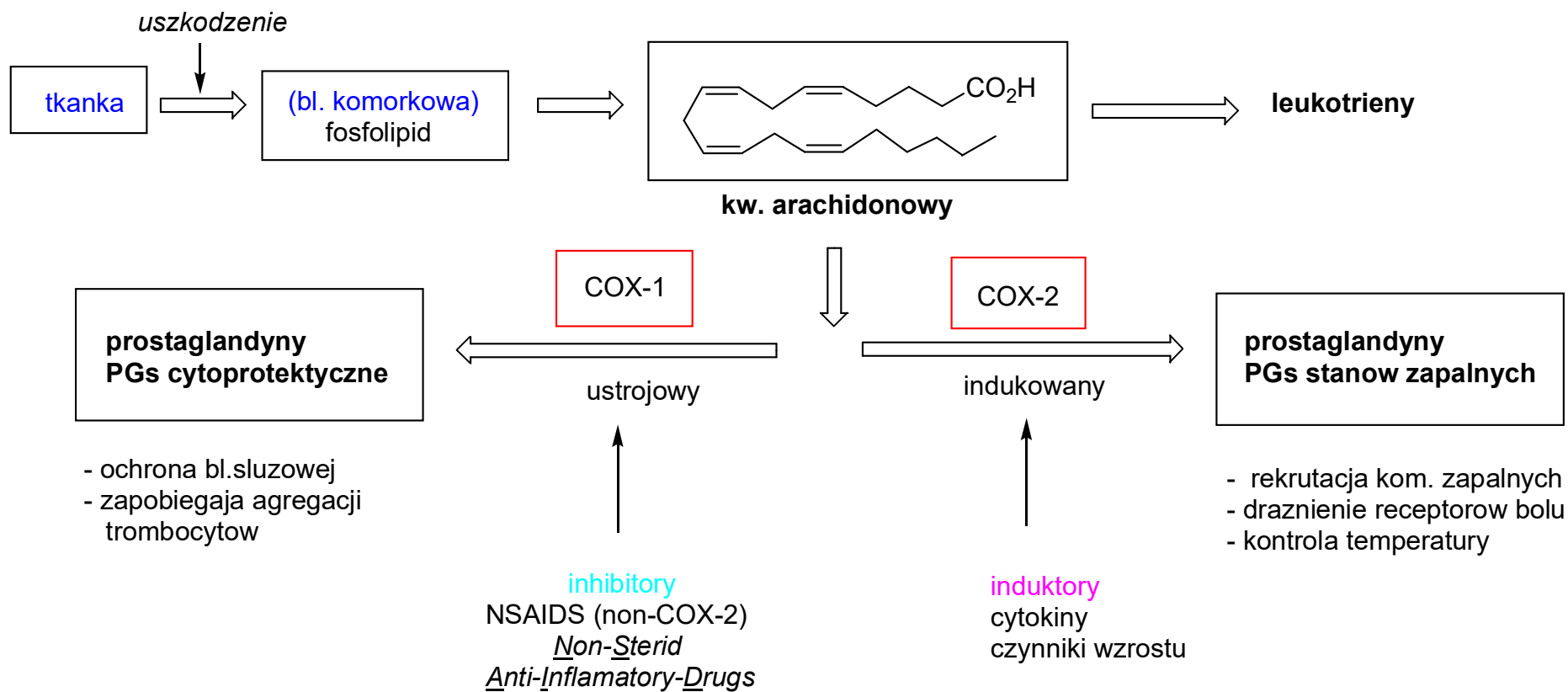
LT A₄

lipoksyny (LXs)

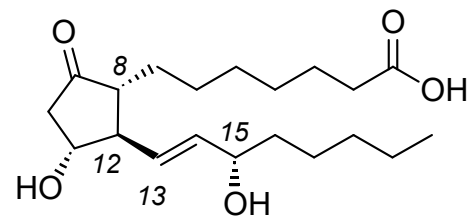


LX A₄

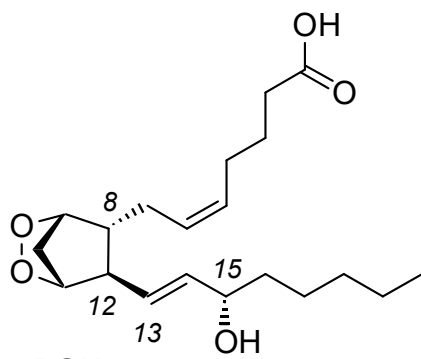
Prostaglandyny (PGs); podklasa eikozydów (ikozanoidów)



Prostaglandyny (PGs); przykłady



PGE1



PGH2

Prostaglandyny (PGs); podział

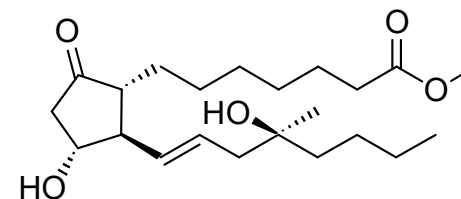
PG A		C10-C11 wiaz. "=" C9 C=O	PG F		C9 OH C11 OH
PG B		C8-C12 wiaz. "=" C9 C=O	PG H		C9-O-C11 C15 OH
PG C		C11-C12 wiaz. "=" C9 C=O	PG I		C6-O-C9 C15 OH
PG D		C9 OH C11 C=O			
PG E		C11 OH C9 C=O			

Prostaglandyny (PGs)

Zastosowanie:

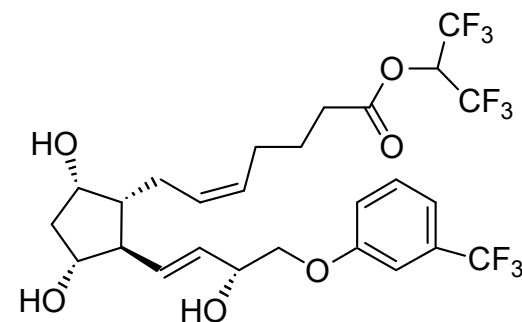
mało toksycznymi wielokierunkowymi lekami

hormonalne stymulatory i mediatory fizjologii rozrodu

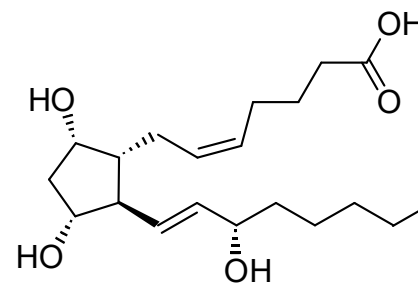


Mizoprostol

Pfizer/Pharmacia (jako CYTOTEC, E1)



TRAVATAN® (F)

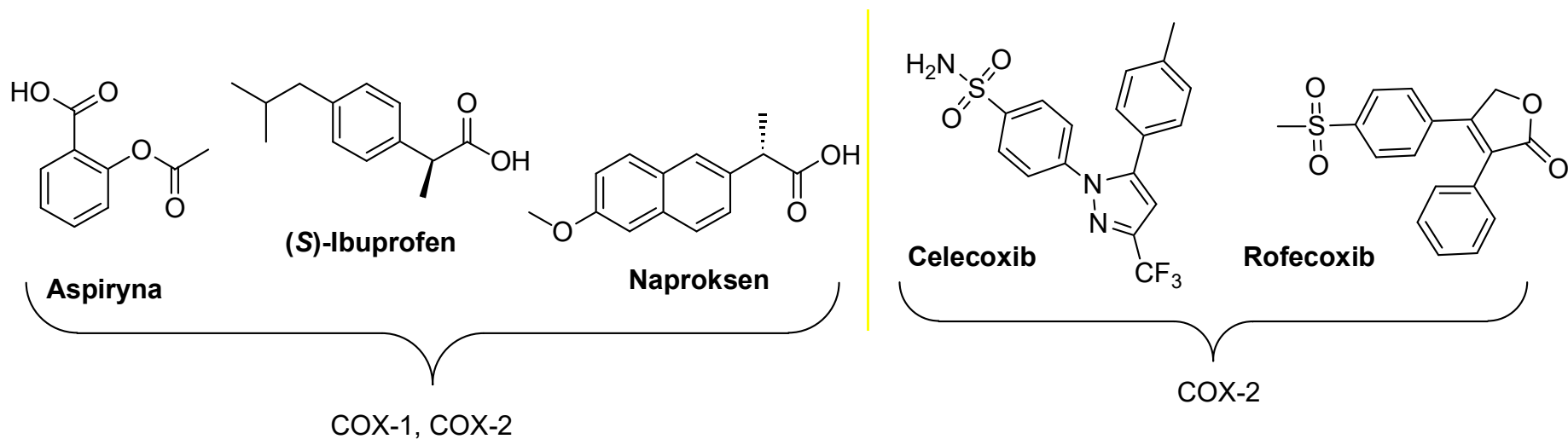


Dinoproston

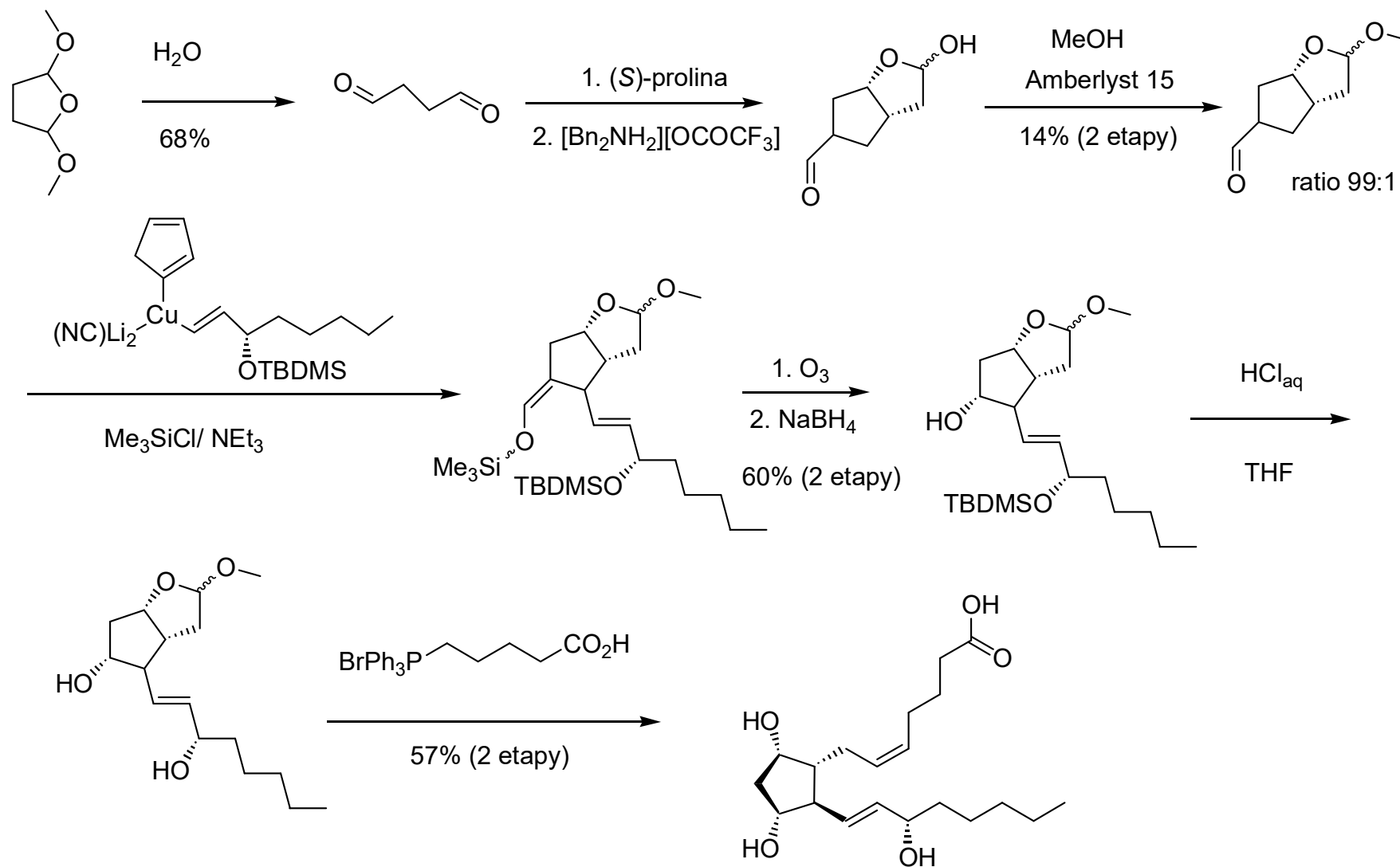
J. Y. Park, M.H. Pillinger, S. B. Abramson *Clinical Immunology* **2006**, 119, 229

Prostaglandyny (PGs)

NSAIDs - *NonSteroidal Anti-Inflammatory Drugs*



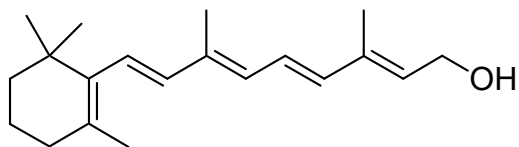
Prostaglandyny (PGs)



G. Coulthard, W. Erb, V. K. Aggarwal *Nature* **2012**, 489, 279

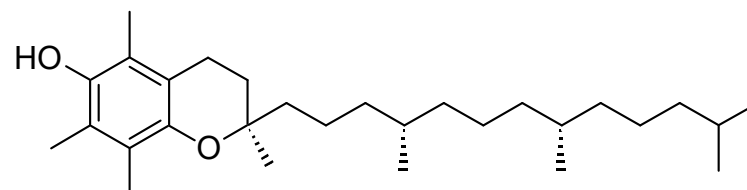
PGF₂

Witaminy rozpuszczalne w tłuszczach



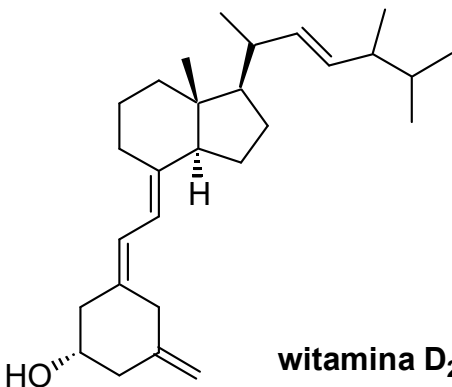
witamina A
(retinol)

odkryta 1931
od 1947 wytwarzana przemysłowo
pełni wiele funkcji m.in. w procesie widzenia (niedobór="kurza ślepotą")



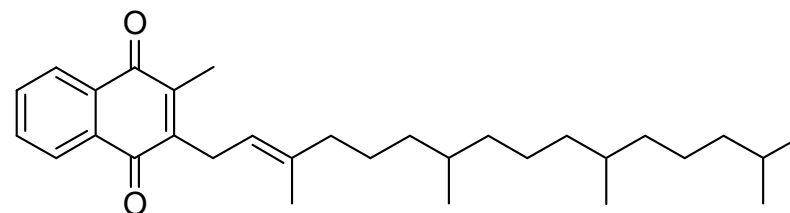
witamina E
 α - tokoferol

wyizolowana z kielków pszenicy w 1927
otrzymywana sztucznie i izolowana z mat. nat.
wpływa na płodność



witamina D₂

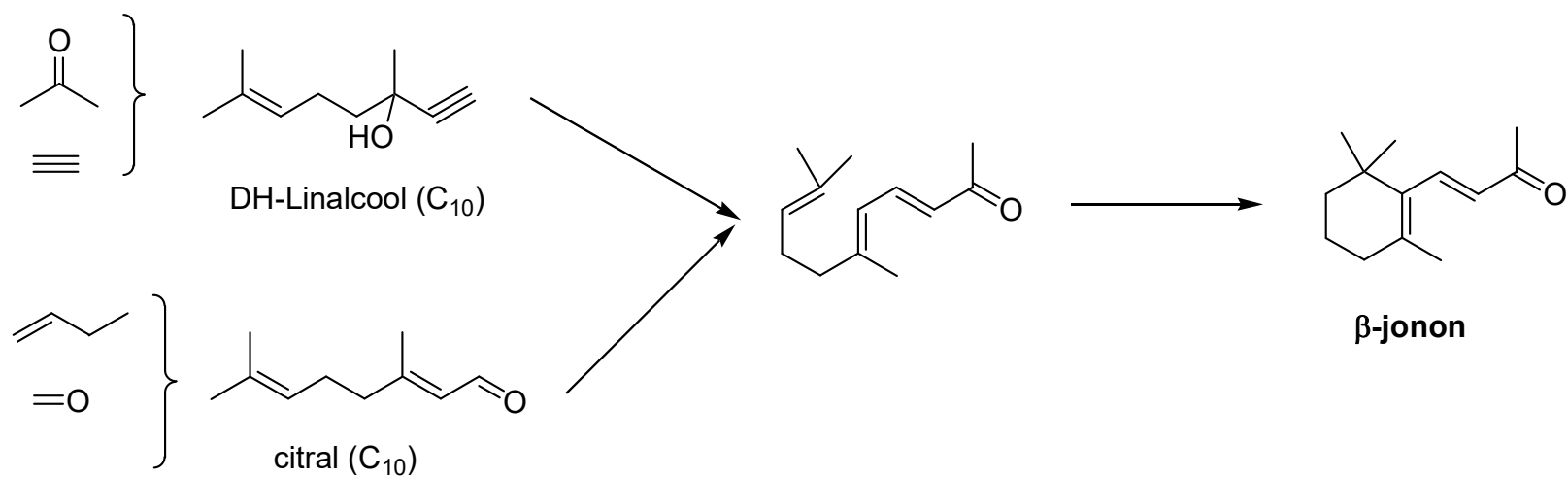
w XVIIIw. jej niedobór wiązano z występowaniem krzywicy
w 1921 r. wyodrebniono D₂



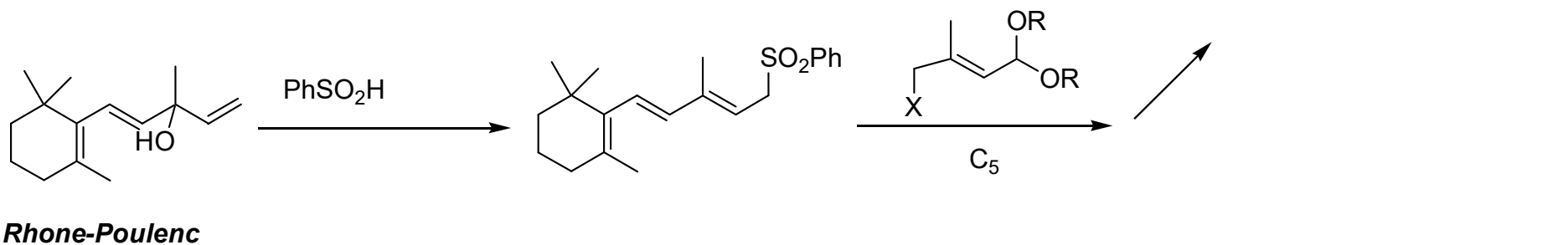
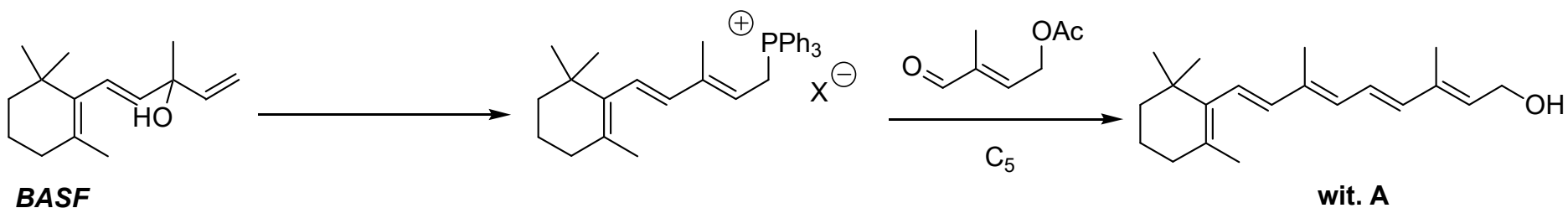
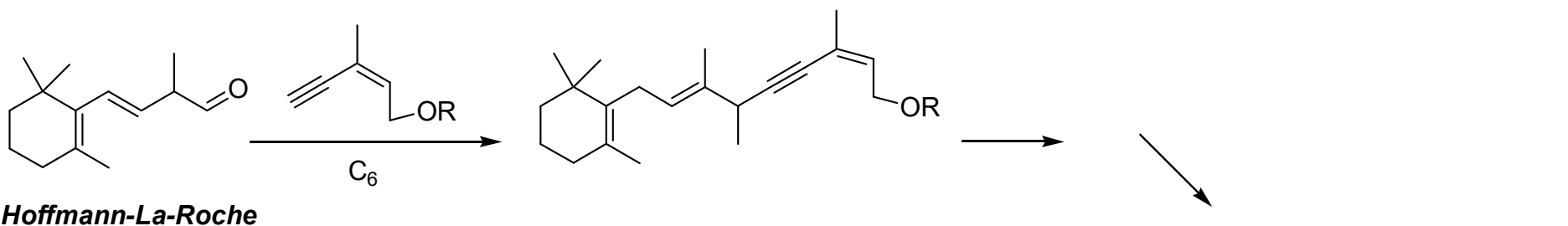
witamina K

wyodrebniona w 1939 z liści lucerny
odpowiedzialna za procesy krwiotwórcze

Witaminy A, E – wyzwanie syntetyczne



Witaminy A, E – synteza



Witaminy A, E – synteza

