

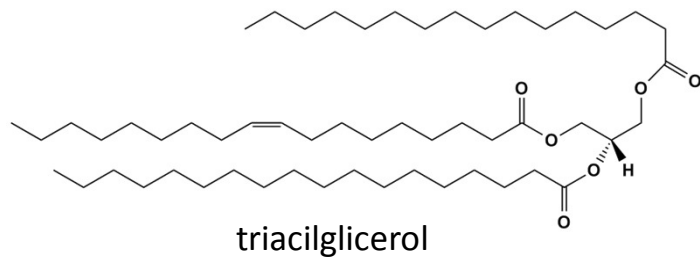
11. LIPIDI

Definicija i podjela lipida

- ❑ Organski spojevi različitih struktura i funkcija, ali im je zajedničko da su **topivi u nepolarnim otapalima**, a netopivi u vodi
- ❑ Topljivost lipida u organskim otapalima je rezultat dugačke ugljikovodične komponente koju sadrže
- ❑ Ime: *grč. lipos* = mast
- ❑ Kako se radi o strukturno različitim spojevima, najčešće se dijele na:

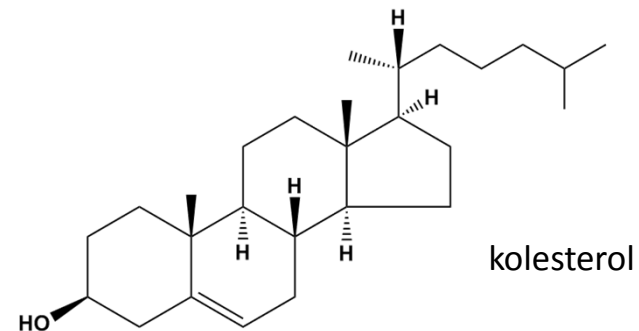
- **Osapunjive lipide**

(mogu se hidrolizirati, jer sadrže estersku vezu)



- **Neosapunjive lipide**

(ne mogu se hidrolizirati)



Podjela lipida

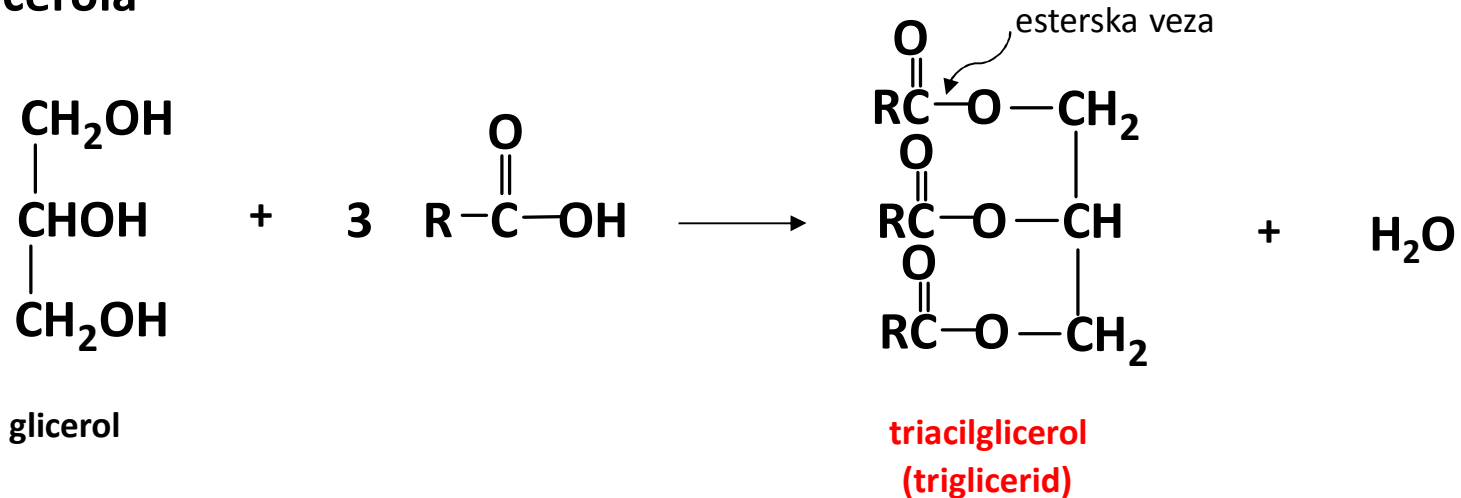
Osapunjivi lipidi	Produkti hidrolize
Triacilgliceroli	masne kiseline i glicerol
Voskovi	masna kiselina, dugolančani alkohol
Fosfogliceridi	masna kiselina, glicerol, fosfatna kiselina, polarni alkohol
Sfingolipidi	masna kiselina, sfingoizin, fosfatna kiselina, polarni alkohol
Glikolipidi	masne kiseline, sfingoizin ili glicerol, jedan ili više polisaharida
Neosapunjivi lipidi	
Terpeni	
Steroidi	
Prostaglandini	
Vitamini topivi u mastima	

Triacilgliceroli – Masti i ulja

- ❑ **Masti** (životinjskog porijekla) i **ulja** (biljnog porijekla) su najrasprostranjeniji lipidi



- ❑ Skladište su energije u živim organizmima (nastaju od suviška ugljikohidrata)
- ❑ Po kemijskoj strukturi: **esteri viših masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola**



Zasićene masne kiseline

Formula	Naziv
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	maslačna kiselina
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	kapronska kiselina
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	kaprilna kiselina
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	kaprinska kiselina
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	laurinska kiselina
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	miristinska kiselina
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	palmitinska kiselina
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	stearinska kiselina

⇒ *više masne kiseline*

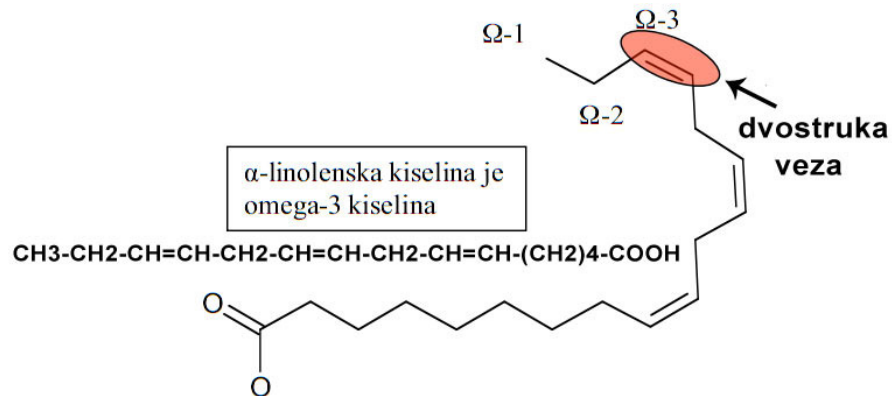
- masne kiseline kraćeg lanca ($\text{C}_4 - \text{C}_{10}$) nalaze se u mliječnim mastima
- palmitinska kiselina zastupljena i u biljnim i životinjskim mastima
- stearinska kiselina u mastima preživača

Nezasićene masne kiseline

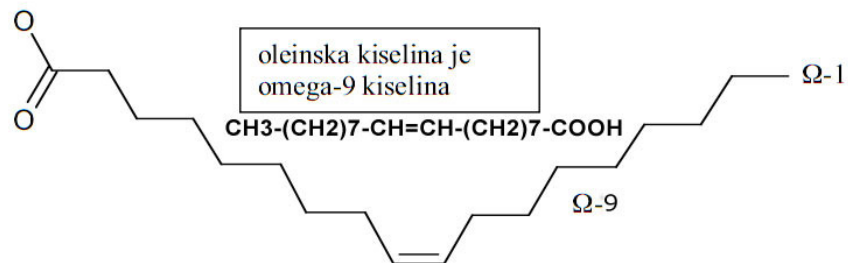
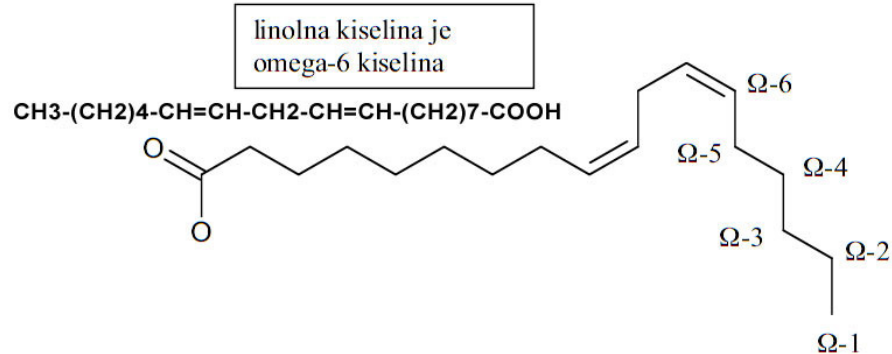
Formula / naziv	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ oleinska kiselina	18:1 (Ω -9)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ linoleinska (linolna) kiselina	18:2 (Ω -6)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ linolenska kiselina	18:3 (Ω -3)

- oleinska kiselina sadržana u maslinovom i bademovom ulju
- linolne kiseline najviše ima u ulju kukuruza, sojinom i suncokretovom ulju
- linolenska kiselina prevladava u ulju lana
- **18:1** znači: 18 C-atoma, 1 dvostruka veza ...

Nezasićene masne kiseline



- Ω – položaj 1. dvostruke veze, brojano sa suprotne strane COOH skupine

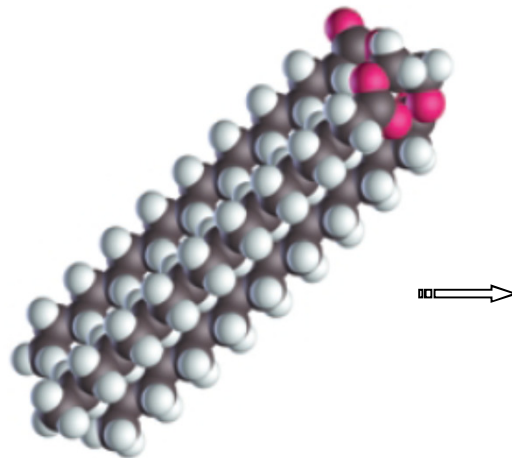


Masti i ulja

- U mastima prevladavaju zasićene masne kiseline koje su pravocrtne strukture, pa su zato masti polukrute i krute pri sobnoj temp. ($t_t = 44 - 72 \text{ } ^\circ\text{C}$)



stearinska kiselina
($t_t = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$)

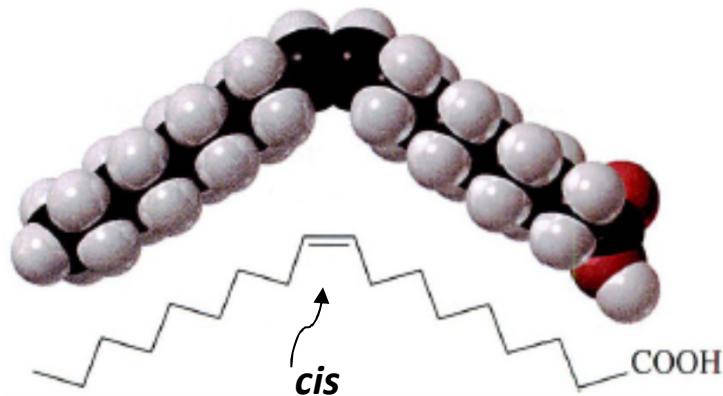


mast

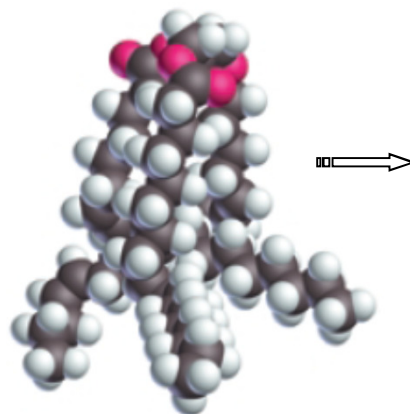
Ugljikovodični lanci pakirani vrlo blizu jedan drugome.

Masti i ulja

- U uljima prevladavaju nezasićene i polinezasićene masne kiseline koje su izvijene strukture (*cis-oblik*), pa su ulja pri sobnoj temp. tekuća ($t_t = -11- 32 \text{ }^\circ\text{C}$)



oleinska kiselina
($t_t = 4 \text{ }^\circ\text{C}$)



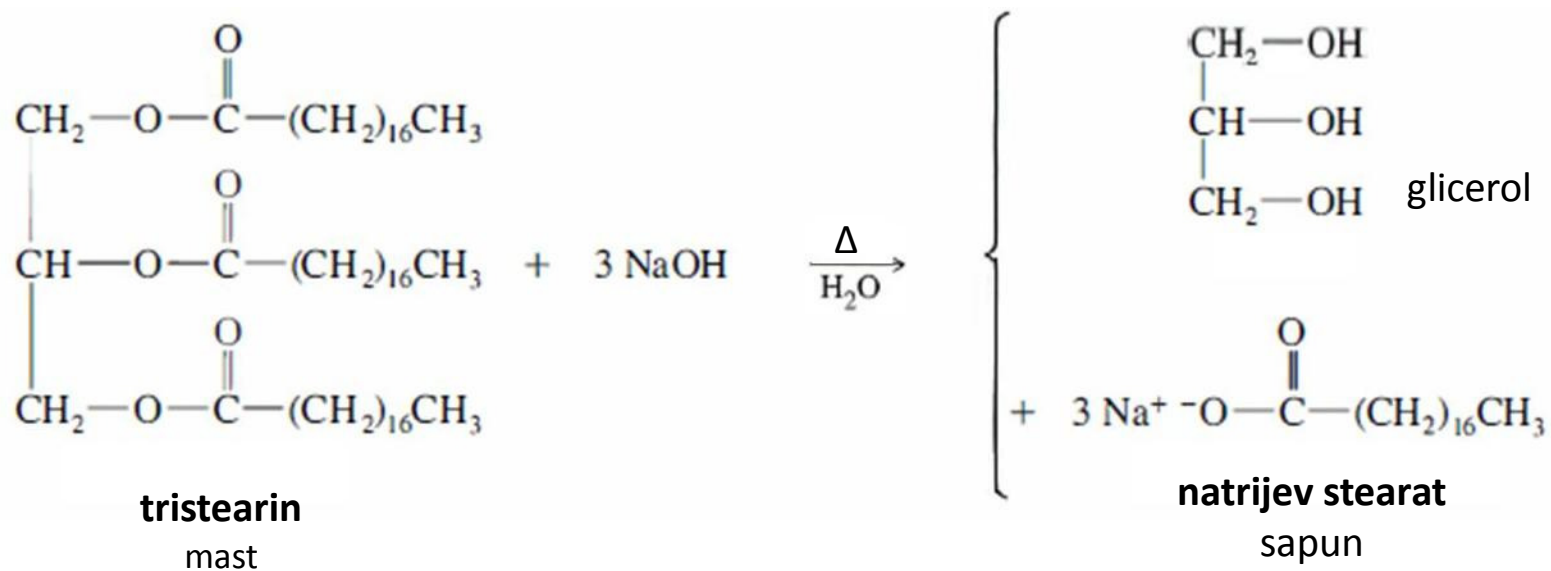
ulje

Ugljikovodični lanci se zbog svoje razgranatosti ne mogu slagati vrlo blizu jedan drugome.

Reakcije masti i ulja

1. Hidroliza

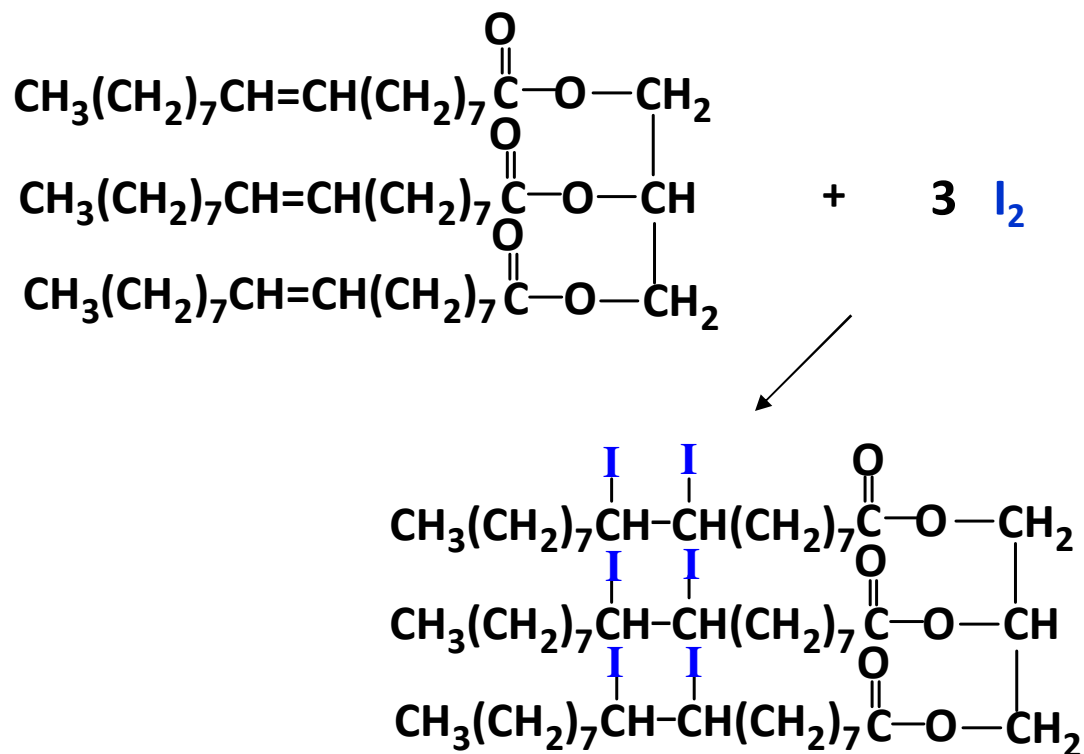
- lužnata hidroliza – **SAPONIFIKACIJA MASTI** (industrijski važna metoda za proizvodnju sapuna)



- SJETI SE: kisela hidroliza estera – nastaje glicerol i 3 mola masnih kiselina
- U živim organizmima za vrijeme procesa probave enzim **lipaza** hidrolizira lipide

Reakcije masti i ulja

2. Adicija joda na nezasićene kiseline u ulju

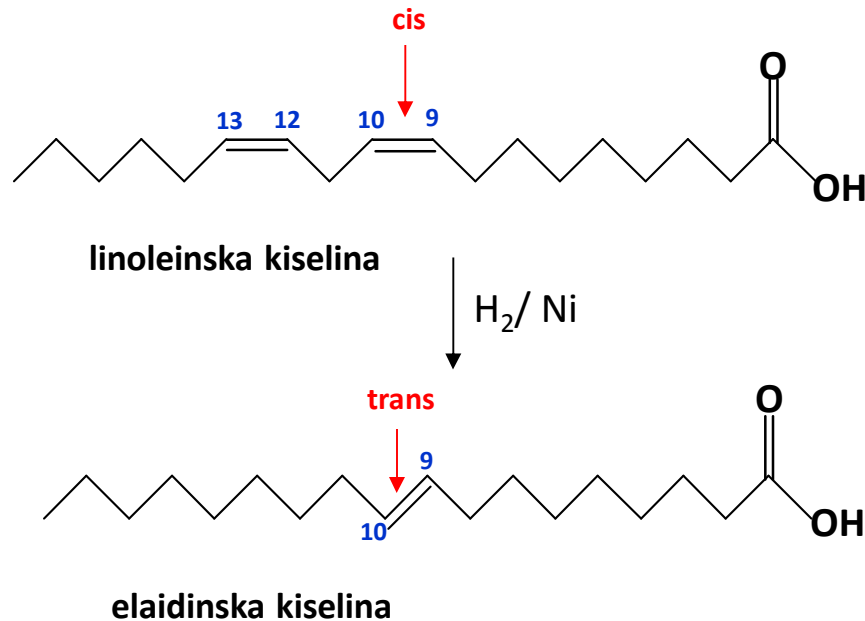


- Koristi se za određivanje stupnja nezasićenosti masti i ulja – određivanje **JODNOG BROJA** (broj grama joda koji se veže na 100 g masti ili ulja)

Reakcije masti i ulja

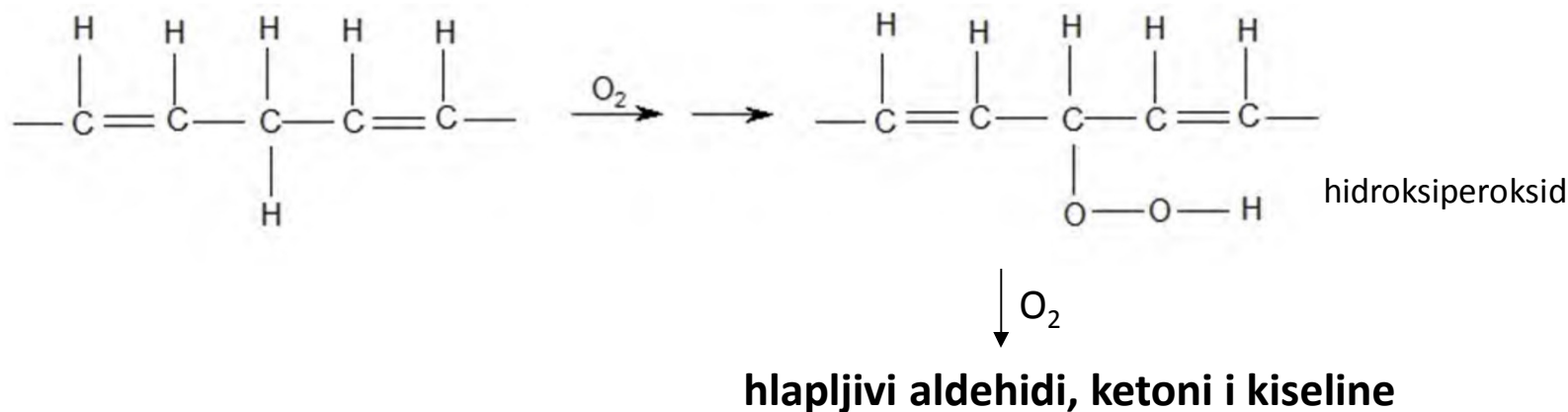
3. Hidrogeniranje ulja

- ❑ Adicija H_2 na nezasićene veze ulja uz primjenu katalizatora
- ❑ Primjena u prehrambenoj industriji – skrućivanje biljnih ulja i nastajanje margarina
- ❑ Nepoželjni nus-produkt: nastajanje 10-15 % *trans*-nezasićenih masnih kiselina (neprirodne masne kiseline koje povećavaju rizik od srčanih bolesti)



Reakcije masti i ulja

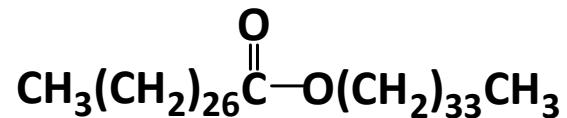
4. Oksidacija dvostruke veze u ulju



- ❑ Triacilgliceroli koji sadrže polinezasićene masne kiseline se djelovanjem kisika preko hidroksiperoksida oksidiraju u hlapljive kratkolančane aldehide, ketone i kiseline neugodna mirisa – **“UŽEŽENOST”** (oksidacijsko kvarenje)
- ❑ Sprječava se dodavanjem antioksidanasa

Voskovi

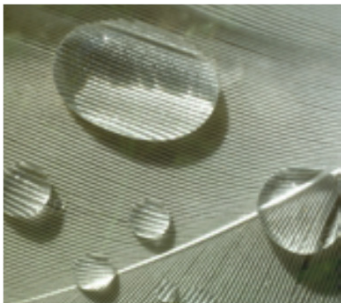
- ❑ Esteri dugolančanih alkohola i dugolančanih masnih kiselina
- ❑ Biljni voskovi: nalaze se na površini listova i nekih plodova, gdje djeluju kao zaštita od parazita i minimaliziraju dehidrataciju, npr. karnauba-vosak



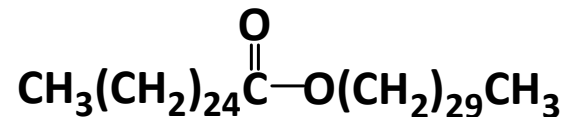
najvažnija komponenta karnauba voska

(pokriva listove Brazilske palme)

- ❑ Animalni voskovi: tvore zaštitni sloj na koži, krznu i perju, te djeluju vodoodbojno, npr. pčelinji vosak, lanolin (sastojak ovčje vune)



kapljice vode na peru

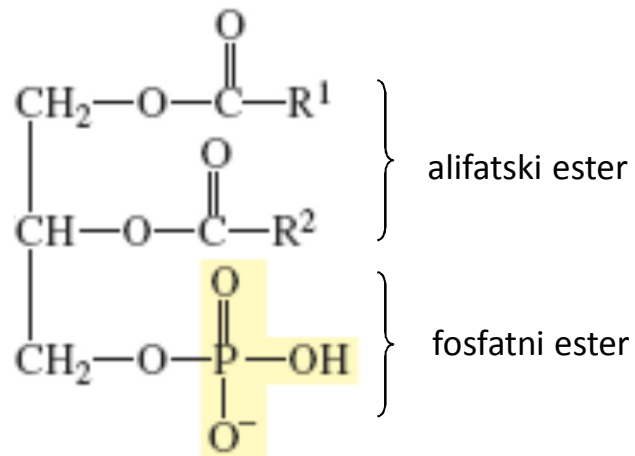


najvažnija komponenta pčelinjeg voska

(strukturni materijal pčelinje košnice)

Fosfolipidi

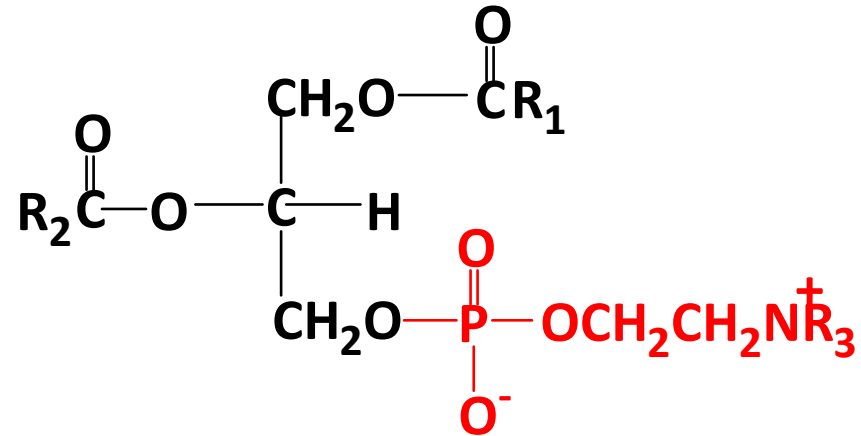
- ❑ Fosfoacilgliceroli (fosfogliceridi) su glavni sastojci mnogih biljnih i animalnih membrana
- ❑ Derivati su **fosfatidne kiseline**, u kojoj je za razliku od triacilglicerola, jedna OH skupina glicerola esterificirana sa fosfatnom kiselinom umjesto masnom kiselinom



fosfatidna kiselina (diacilglicerol-fosfat)

Fosfolipidi

- Najzastupljeniji fosfogliceridi su **esteri L-fosfatidne kiseline**



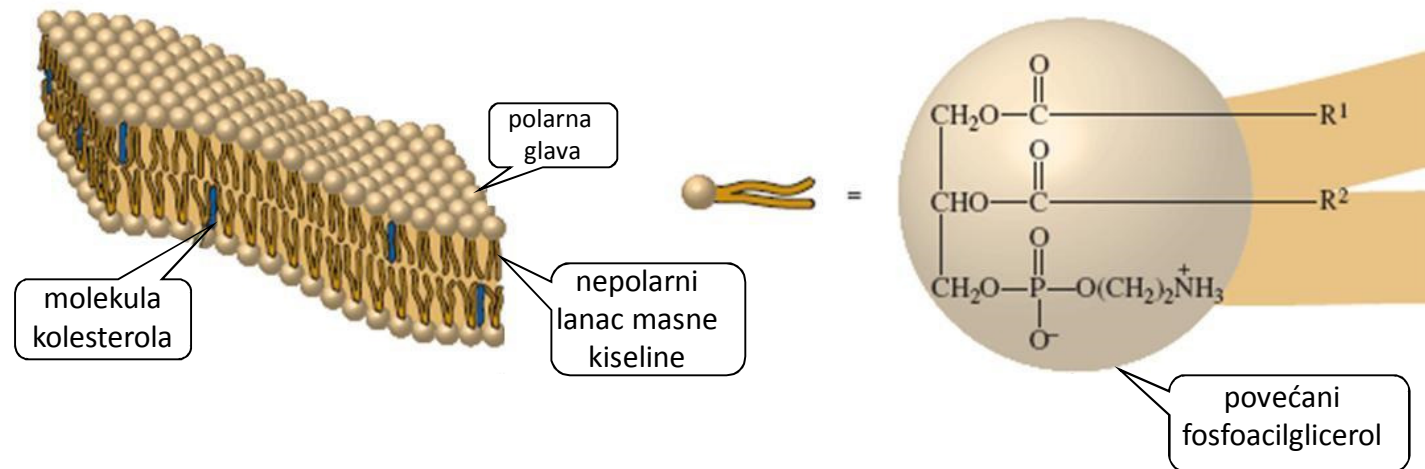
R_1, R_2 – masne kiseline

$\text{R}_3 = \text{Me}$: **LECITIN** – kolin-fosfoglicerid (u bjelancu jaja i soji – koristi se kao emulgator, npr. u majonezi)

$\text{R}_3 = \text{H}$: **CEFALIN** – etanolamin-fosfoglicerid (u mozgu)

Fosfolipidi

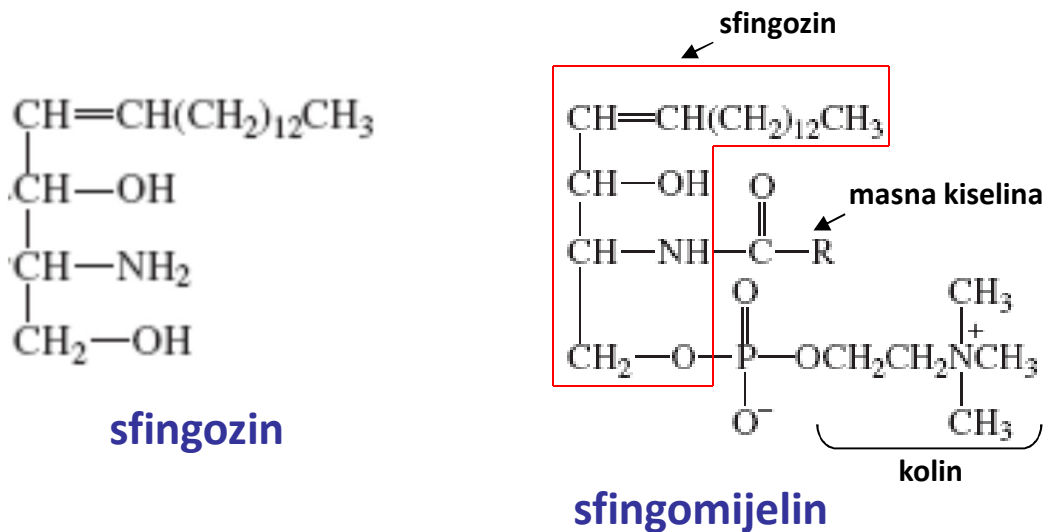
- ❑ Fosfoacilgliceroli stvaraju membranu tako da formiraju lipidni dvosloj; polarni dio je vanjski dio membrane, a nepolarni ugljikovodični lanac masne kiseline je unutarnji dio, kao i molekula kolesterola



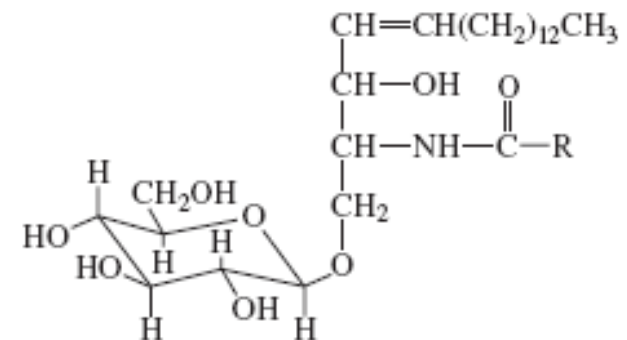
- ❑ Membrana, uz to što odijeljuje stanične dijelove, služi za transport iona i organskih molekula u i izvan stanice
- ❑ Protočnost membrane je regulirana strukturom masnih kiselina – zasićene masne kiseline smanjuju protočnost (gusto pakiranje), dok nezasićene ju povećavaju

Sfingolipidi

- ❑ Također su dio biljnih i životinjskih staničnih membrana
- ❑ Srodni su fosfolipidima, iako ne sadrže glicerol
- ❑ Glavnu molekulu sfingolipida u sisavaca čini dugolančani nezasićeni aminoalkohol **sfingoizin**
- ❑ Najzastupljeniji sfingolipidi u životinja su **sfingomijelini** (nalazimo ih u mijelinskim ovojima živaca)

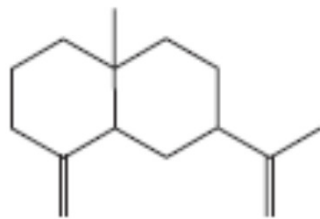


glukocerebrozid (glikolipid)

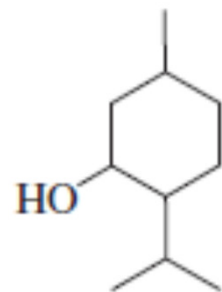


Terpeni

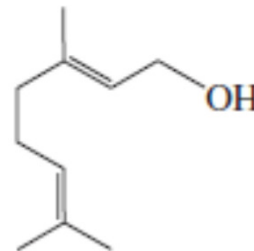
- ❑ Raznolika klasa lipidnih spojeva ugljikovodičnog kostura
- ❑ Mogu sadržavati i druge atome, često kisik (alkoholi, aldehidi i ketoni i sl.) pa se tada nazivaju “**terpenoidima**”
- ❑ Hlapivi su sastojci eteričnih ulja biljaka (daju miris biljkama i cvijeću)
- ❑ Ugodna mirisa i arome, koriste se od davnina kao mirisi, lijekovi, začini



β-selinen
(iz ulja celera)



mentol
(iz ulja mente)



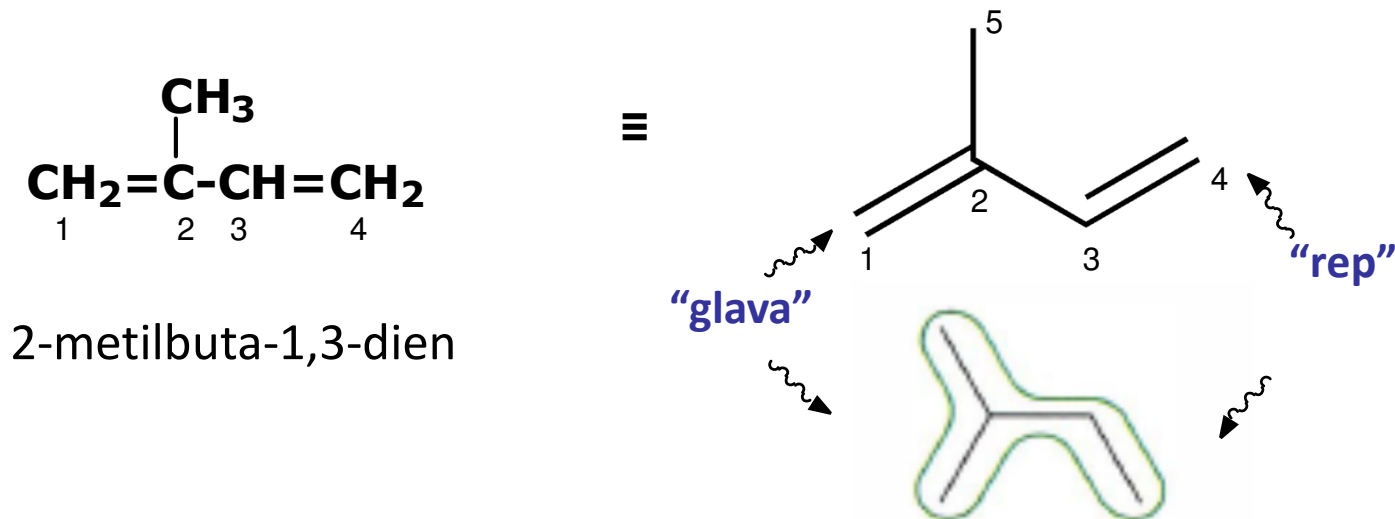
geraniol
(iz ulja ruže)



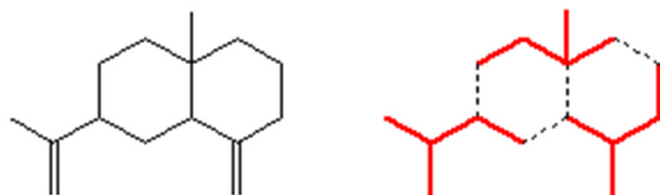
kamfor
(iz drva kamforovca)

Terpeni

- Poč XX stoljeća Lavoslav Ružička utvrdio strukturnu jedinicu zajedničku svim terpenima, a to je **IZOPREN (jedinica od 5 C-atoma)**



- IZOPRENSKO PRAVILO:** Izoprenske jedinice su **najčešće** međusobno povezane vezom "glava-rep"



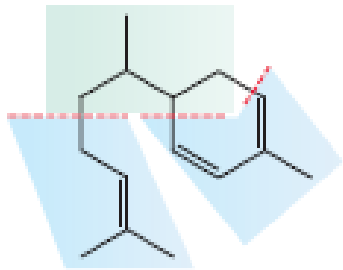
Podjela terpena

Naziv	Broj C-atoma	Br. izopr. jedinica	Predstavnici
HEMITERPENI	C_5	1	izopren
MONOTERPENI	C_{10}	2	geraniol, mentol, β -selinen, kamfor, α -pinen
SESKVITERPENI	C_{15}	3	farnezol, bisabolen, santonin
DITERPENI	C_{20}	4	fitol, retinol (vitamin A), taxol
TRITERPENI	C_{30}	6	skvalen, lanosterol
TETRATERPENI	C_{40}	8	karotenoidi (likopen, β -karoten, lutein)
POLITERPENI	$(C_5)_n$	n	kaučuk, gutaperka

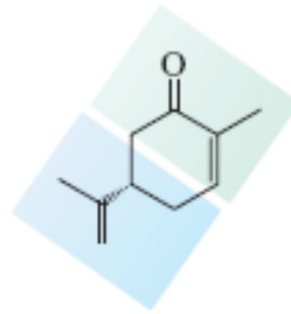
- Mogu biti aciklički ili ciklički, te sadržavati različite funkcijske skupine: ugljikovodici, alkoholi, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline, esteri

Terpeni

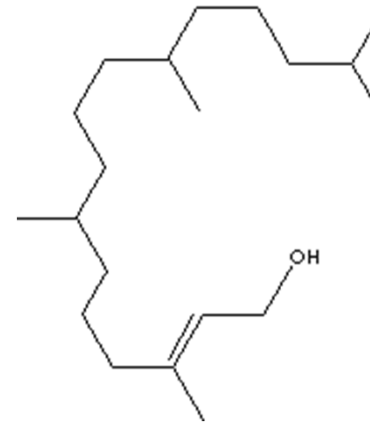
- Povezivanje vezom “glava-rep” karakteristično za niže terpene: mono-, seskvi- i diterpene



zingiberen
(iz ulja đumbira)
seskviterpen



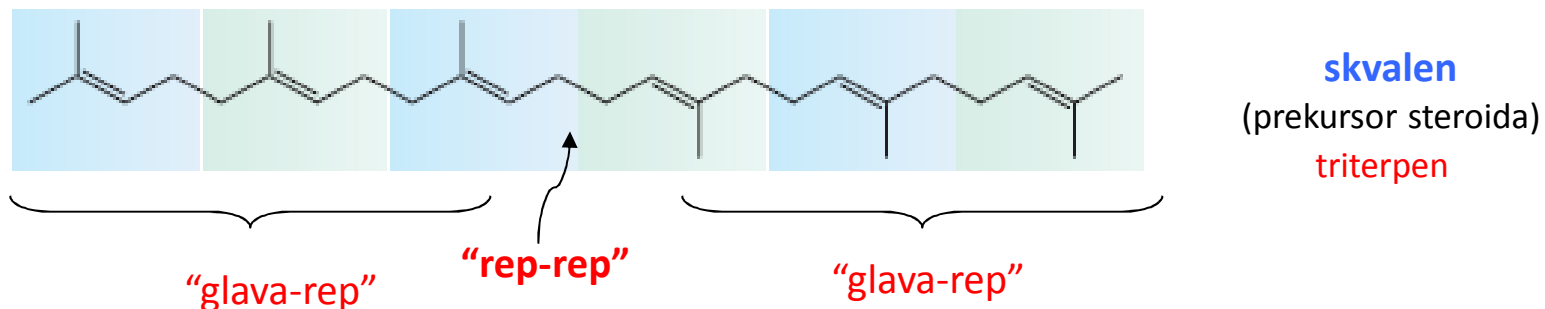
karvon
(iz ulja mente)
monoterpen



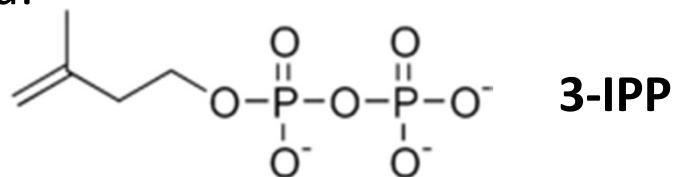
fitol
(lipofilni dio klorofila)
diterpen

Terpeni

- U višim terpenima (tri- i tetraterpenima) uz povezivanje vezom “glava-**rep**” dolazi i do povezivanja vezom “**rep-**rep****”



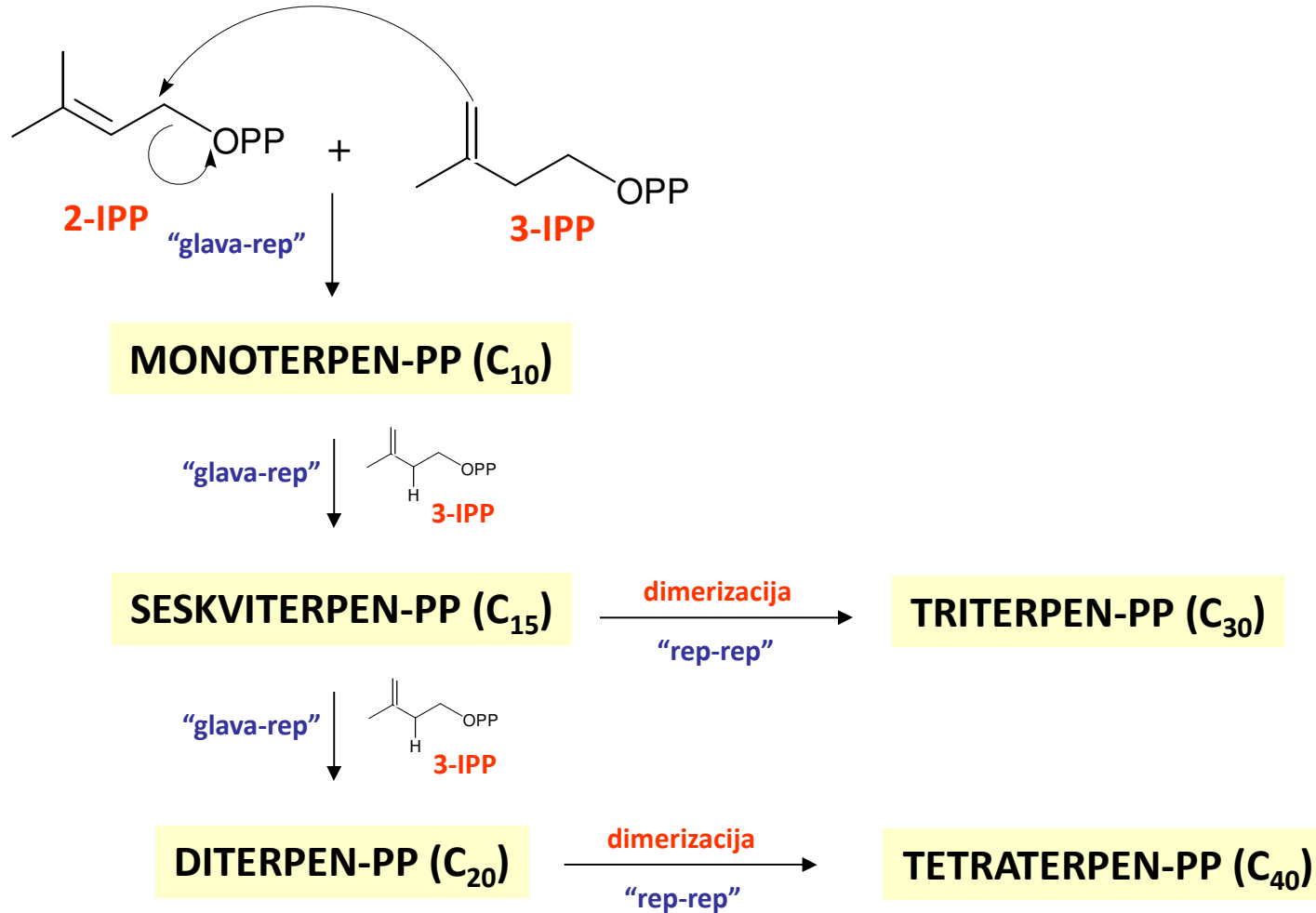
- Terpeni ne nastaju povezivanjem izoprena, već kondenzacijom srodnog mu prekursora 3-izopentenil-pirofosfata (3-IPP) koji nastaje preko acetil-CoA u biljnom metabolizmu:



- Skvalen kao triterpen (C₃₀) je nastao povezivanjem dviju molekula seskviterpena (C₁₅) i to vezom “**rep-**rep****”

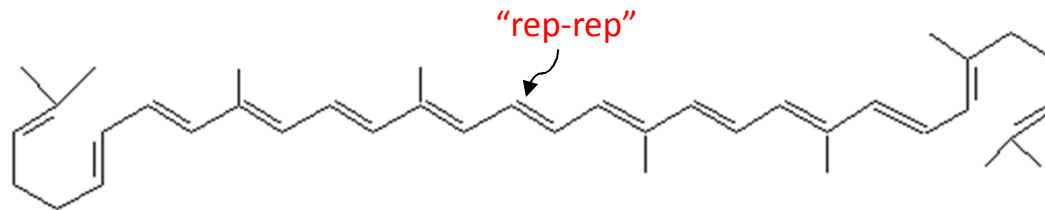
Biosinteza terpena

- Iz acetil-CoA nastaje 3-IPP koji izomerizira u 2-IPP (2-izopentenilpirofosfat), te njihovom kondenzacijom nastaju monoterpeni:

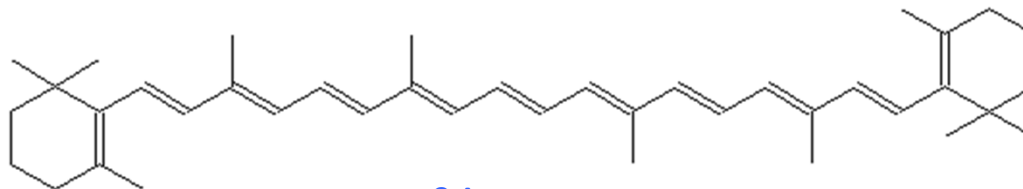


Tetraterpeni

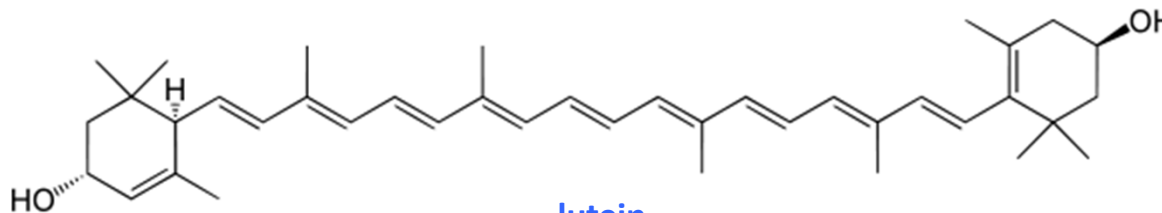
- Karotenoidi: polikonjugirani sustavi koji daju biljkama narančastu, crvenu i žutu boju (apsorbiraju svjetlost u vidljivom području)



likopen
(rajčica – crvena boja)



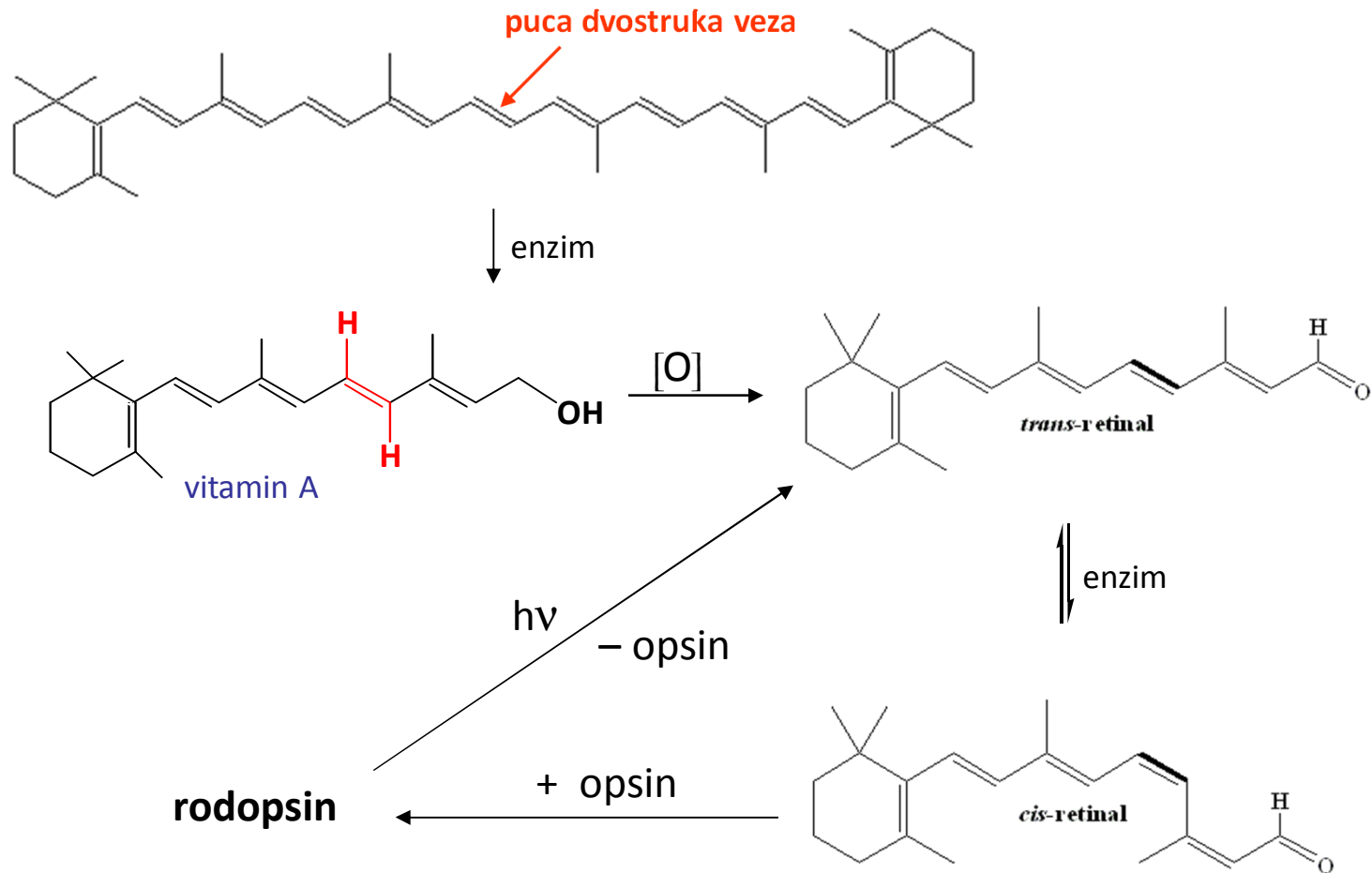
β -karoten
(mrkva – narančasta boja)



lutein
(žumanjce – žuta boja)

Vitamin A (diterpen) važan u procesu vida

- β-karoten (provitamin A) se u živom organizmu cijepa u retinol (vitamin A) koji oksidira u *trans*-retinal (v. pred. iz Stereokemije: cis-trans interkonverzija)

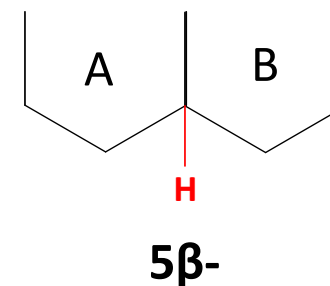
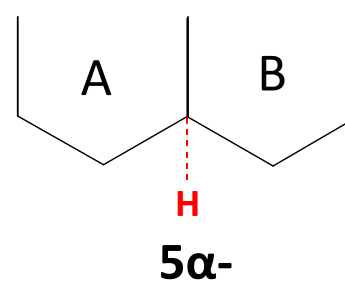
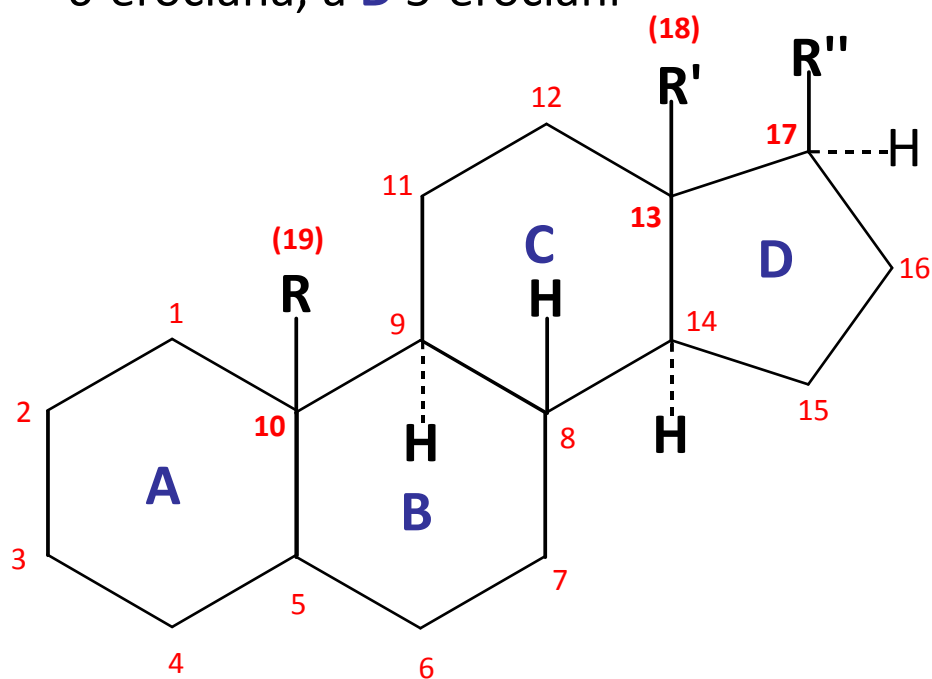


Steroidi

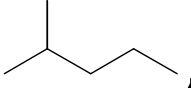
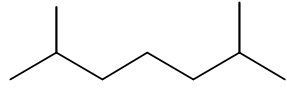
- ❑ Policikličke molekule koje se nalaze i u biljkama i životinjama
- ❑ Pripadaju skupini neosapunjivih lipida
- ❑ Vrlo važni prirodni spojevi (hormoni, vitamini, lijekovi)
- ❑ Prema biološkoj aktivnosti dijele se na:
 1. Sterole ili steroidne alkohole
 2. Steroidne hormone – žučne kiseline, spolni hormoni, kortikosteroidi, srčani glikozidi i aglikoni

Struktura steroida

- Zajednička struktura: tetraciklički prstenasti sustav – 3 prstena **A**, **B** i **C** su 6-eročlana, a **D** 5-eročlani



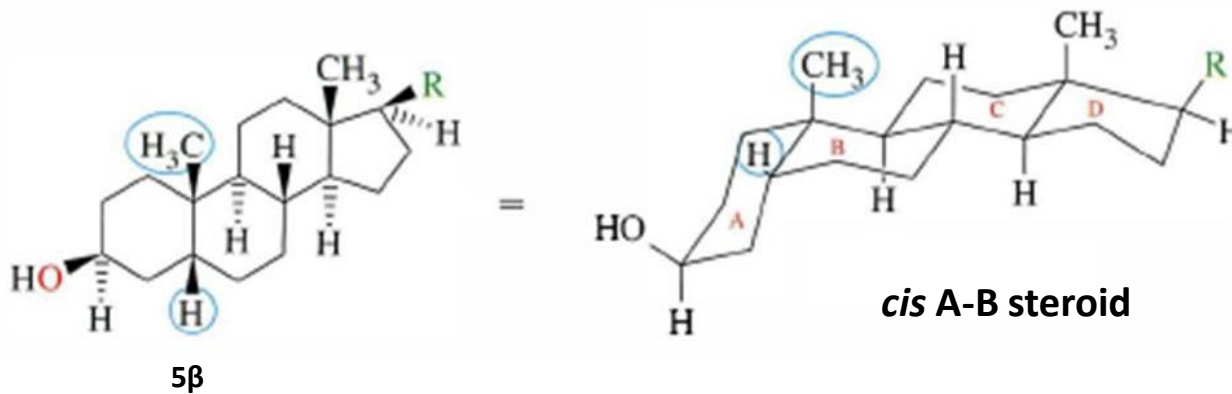
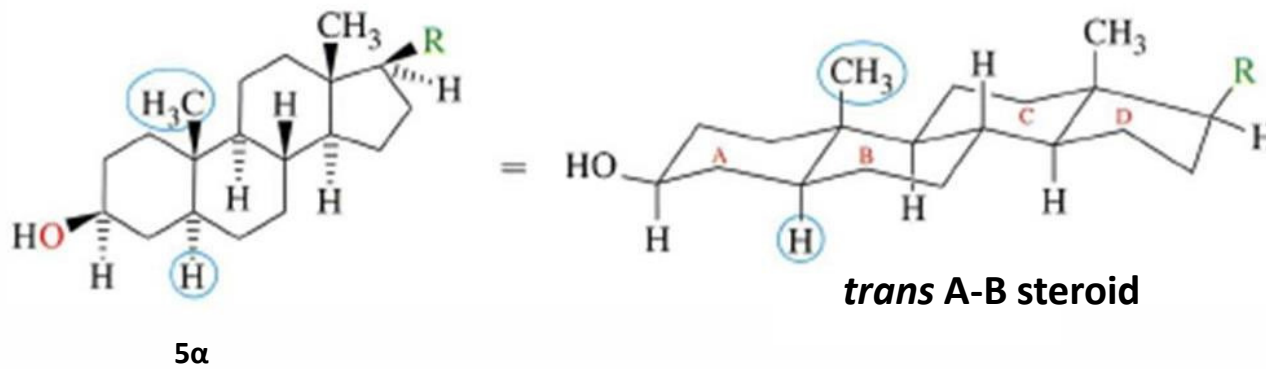
$R, R' = H, Me$

$R'' = H, Et,$ , 

- većina steroida ima Me-skupine na C-10 i C-13 (**angularne Me-skupine**)
- supstituenti koji se nalaze **na istoj strani** kao i angularne Me-skupine (iznad ravnine steroidne strukture) su **β** , a oni koji su **na suprotnoj strani** se označuju **α**
- često prisutne alkilne skupine na C-17

Struktura steroida

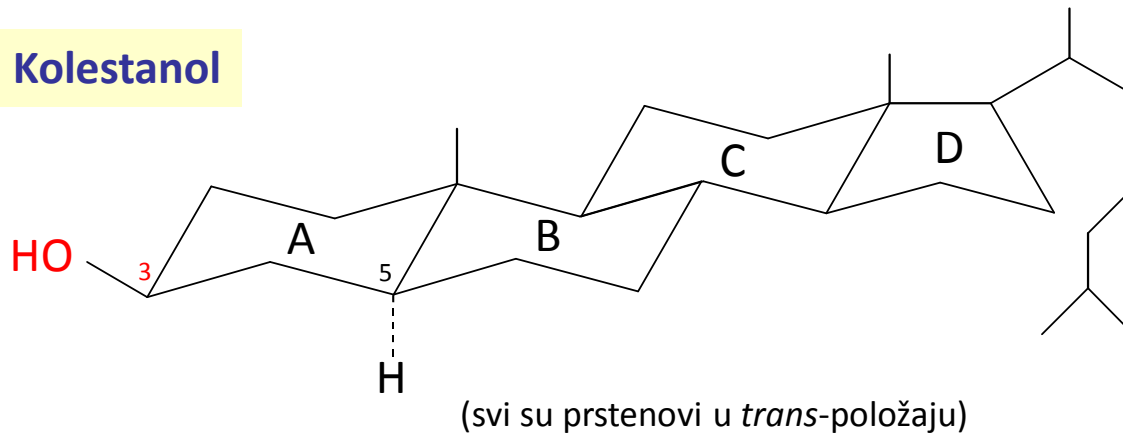
- Možemo reći da steroidi mogu imati cikloheksanske prstenove A i B združene ili u *cis*- ili u *trans*-položaju (ostali prstenovi B-C i C-D su uvijek u *trans*-položaju)



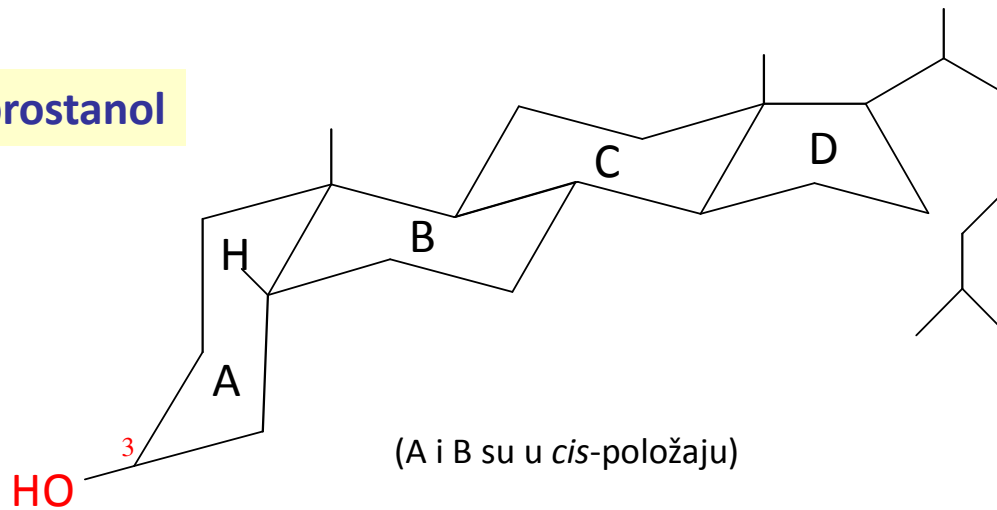
Steroli – steroidni alkoholi

- Steroidi koji posjeduju OH skupinu na 3. C-atomu A prstena

Kolestanol



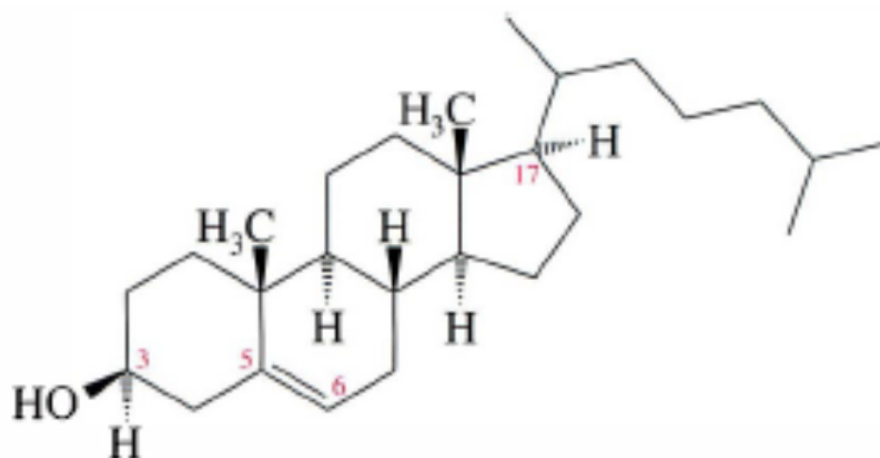
Koprostanol



Steroli – steroidni alkoholi

Kolesterol

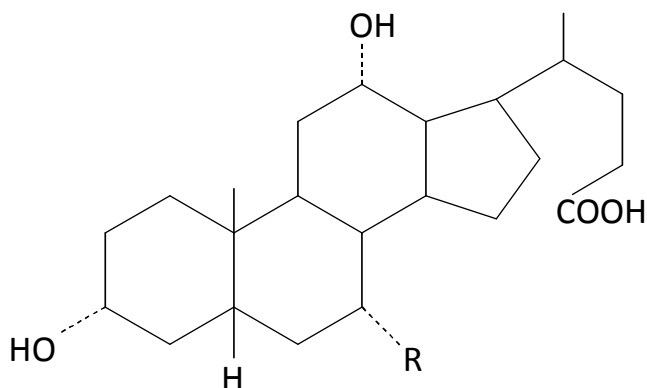
- ❑ Prekursor svih drugih steroida (hormona, vitamina D, žučnih soli); biosintetizira se ciklizacijom skvalena (triterpena) u **lanosterol**



- ❑ Najrašireniji steroid, nalazi se u životinjskom tkivu, osobito u mozgu i kičmi, te u obliku žučnih kamenaca; važan je sastojak stanične membrane
- ❑ Ne nalazi se u biljkama, no važni biljni sastojci su njemu srodni **stigmasteroli**
- ❑ Woodward 1955. izveo totalnu sintezu kolesterola

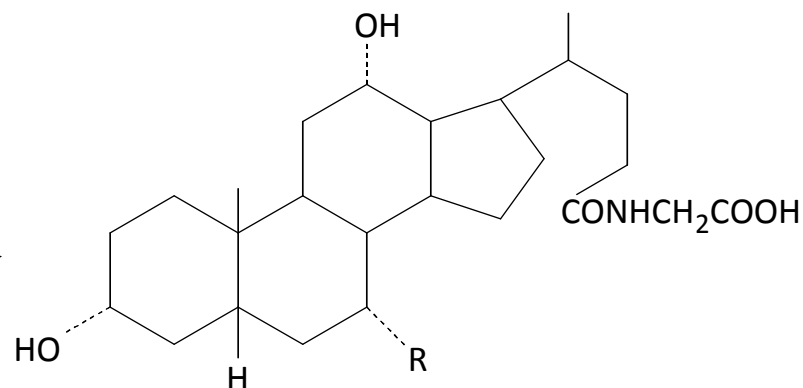
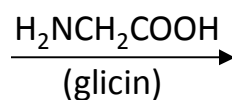
Žučne kiseline

- Biosintetiziraju se iz kolesterola u jetri, skladište u žučnom mjehuru i izlučuju u tanko crijevo, gdje imaju važnu ulogu u probavi masti



kolna kiselina (R = OH)
deoksikolna kiselina (R = H)

žučne kiseline



glikolna kiselina (R = OH)
deoksiglikolna kiselina (R = H)

žuč

Spolni hormoni

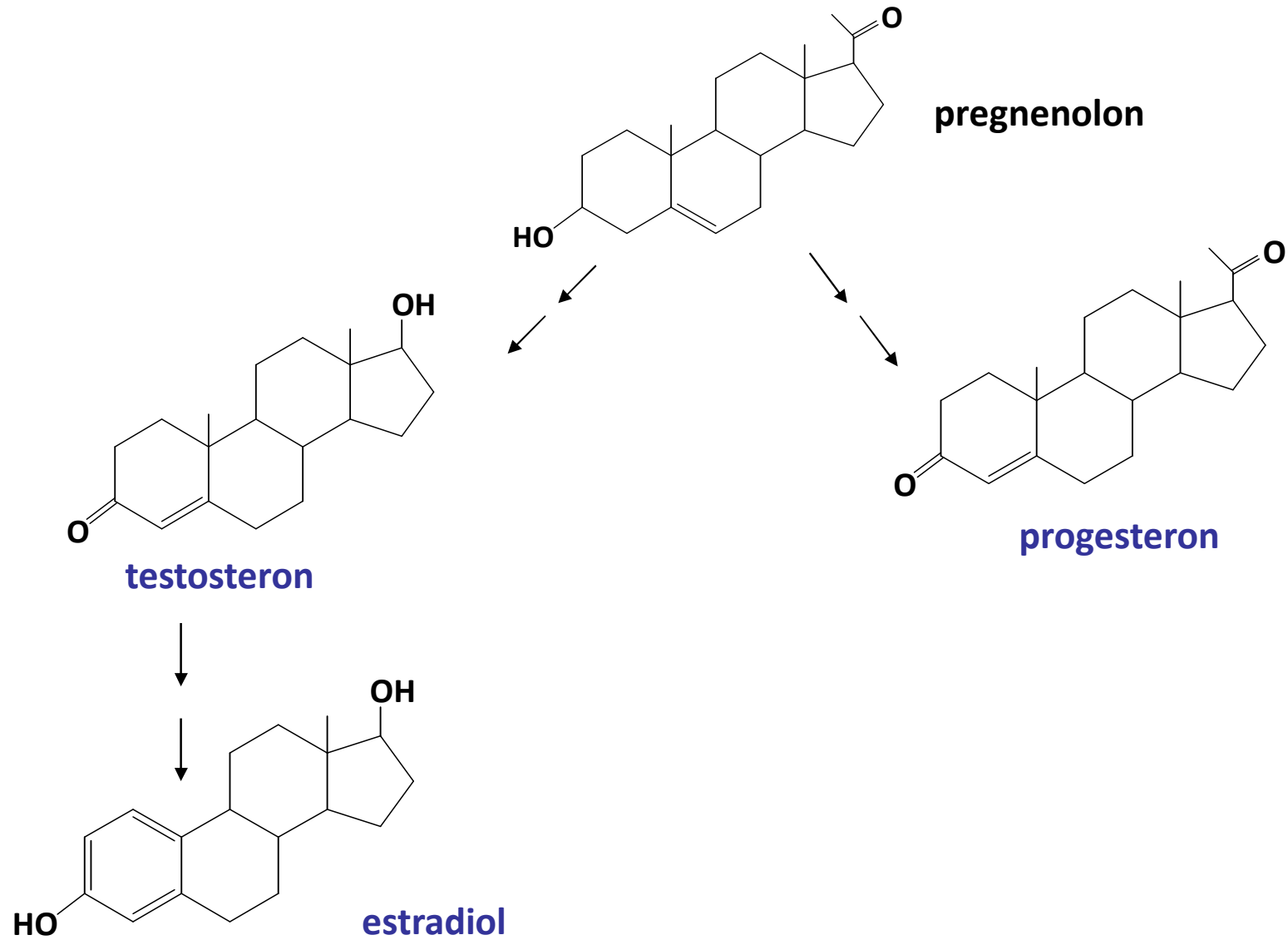
- ❑ Nastaju u spolnim žlijezdama

- ❑ Ženski spolni hormoni: **estrogeni (progesteron, estradiol)**
 - odgovorni za razvoj ženskih sekundarnih spolnih karakteristika tijekom puberteta
 - reguliraju menstrualni ciklus

- ❑ Muški spolni hormoni: **androgeni (testosteron)**
 - odgovorni za razvoj muških sekundarnih spolnih karakteristika tijekom puberteta

- ❑ Steroidni hormoni imaju vrlo različiti fiziološki efekt u organizmu, no strukturom su vrlo slični (npr: testosteron od progesterona razlikuje samo supstituent na 17. C-atomu)

Biosinteza spolnih hormona iz kolesterola



LITERATURA

1. S.H. Pine, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
2. V. Rapić, Nomenklatura organskih spojeva, Školska knjiga, Zagreb, 2004.
3. P. Y. Bruice, Organic chemistry, 4th edition, Prentice Hall, New Jersey, 2004.
4. L.G. Wade, Organic Chemistry, 6th Edition, Prentice Hall, New Jersey, 2006.
5. J. McMurry, Organic Chemistry, 7th Edition, Thomson Brooks/Cole, 2008.