

Osnove kemije prirodnih organskih spojeva

5. Lipidi

Lipidi. Struktura masnih kiselina. Biosinteza. Kemijske sinteze. Prostaglandini. Strukture, biosinteza i sinteze. Tromboksani i leukotrieni.

doc. dr. sc. Đani Škalamera

1

Lipidi

- Spojevi koji se mogu ekstrahirati iz stanica i tkiva upotrebom nepolarnih organskih otapala.
- Glavna podjela: **kompleksni lipidi i jednostavni lipidi**

• Mogu se hidrolizirati na jednostavnije sastavnice, npr. trigliceridi hidrolizom daju masne kiseline

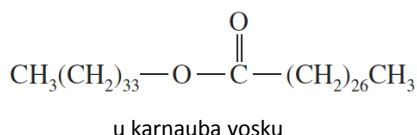
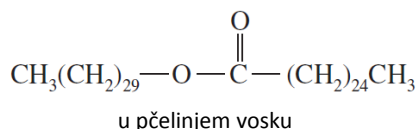
• dvije glavne skupine: **voskovi i gliceridi**

• **steroidi, prostaglandini, terpeni i terpenoidi** → iako su molekule složene strukture, ne mogu se kiselinom ili bazom hidrolizirati na jednostavnije sastavnice

2

Voskovi

- esteri dugolančanih masnih kiselina s dugolančastim alkoholima
- biljke – na listovima (karnauba), pčelinji vosak – gradivni materijal, insekti – zaštitni sloj na egzoskeletu, sisavci – zaštita krzna, ptice – zaštita perja
- parafinski vosak nije ovaj tip voska, zapravo se radi o smjesi alkana velike molekulske mase
- upotreba u kozmetici, adhezivima, lakovima i materijalima otpornim na vodu. Sintetički materijali ih sve više zamjenjuju u tim primjenama



Biljka izlučuje voskasti sloj na površini listova kako bi umanjila gubitak vode isparavanjem.

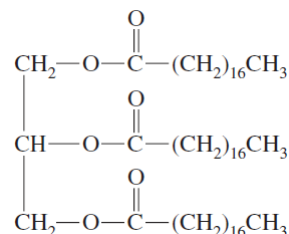
3

Gliceridi

- esteri masnih kiselina s alkoholom glicerolom
- najčešći su trigliceridi (triacilgliceroli) u kojima su sve tri OH skupine glicerola u obliku estera s masnim kiselinama
- tristearin možemo naći u mesu
- puno su češći miješani trigliceridi, koji sadrže dvije ili tri različite masne kiseline
- **masti**: pri sobnoj temperaturi su krutine, najčešće životinjskog podrijetla

- **ulja**: pri sobnoj temperaturi su tekućine, najčešće biljnog podrijetla, također u hladnokrvnim životinjama i ribi

➤ Skladišni oblici energije u životinjama i biljkama
1 g masti ~ dvostruko više energije od 1 g glukoze/škroba



tristearin
gliceril-tristearat

4

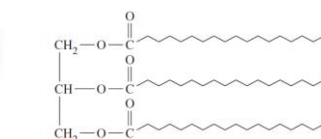
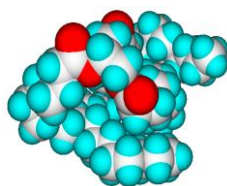
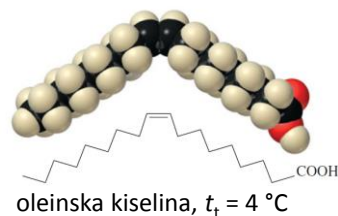
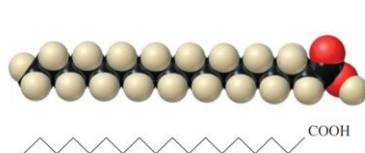
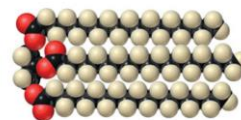
Masne kiseline

Strukture i temperature tališta masnih kiselina

Ime	Broj C-atoma	Struktura	Talište (°C)
Zasićene masne kiseline			
laurinska kiselina	12		44
miristinska kiselina	14		59
palmitinska kiselina	16		64
stearinska kiselina	18		70
arahidna kiselina	20		76
Nezasićene masne kiseline			
oleinska (uljna) kiselina	18		4
linoleinska kiselina	18		-5
linolenska kiselina	18		-11
eleostearinska kiselina	18		49
arahidonska kiselina	20		-49

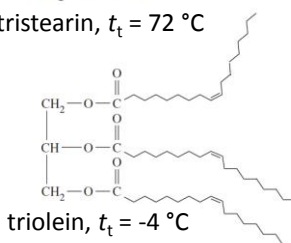
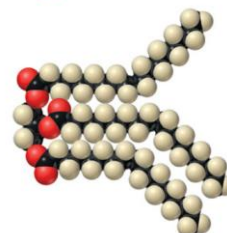
5

Masne kiseline

tristearin, $t_f = 72\text{ °C}$ 

Tristearin može prijeći u konformaciju u kojoj se maksimizira kontaktna površina među dijelovima molekule (kuglica) → više interakcija → više talište

Kod trioleina je fleksibilnost znatno manja pa ne može poprimiti kuglastu konformaciju → manje interakcija → to se odražava na temperaturu tališta

triolein, $t_f = -4\text{ °C}$ 

6

Masne kiseline

- Zasićene masne kiseline – prevladavaju u mastima
- Nezasićene masne kiseline – prevladavaju u uljima

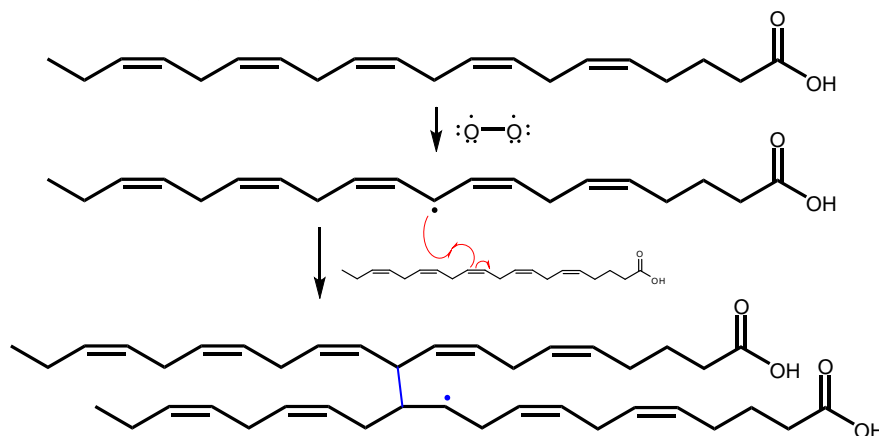
Udio (%) masnih kiselina u raznim mastima i uljima

IZVOR	Zasićene masne kiseline				Nezasićene masne kiseline		
	laurinska	miristinska	palmitinska	stearinska	oleinska	linoleinska	linolenska
meso	0	6	27	14	49	2	0
mast (svinja)	0	1	24	9	47	10	0
mast (čovjek)	1	3	27	8	48	10	0
ulje haringe	0	5	14	3	0	0	30 ^a
kukuruzno ulje	0	1	10	3	50	34	0
maslinovo ulje	0	0.1	7	2	84	5	2
sojino ulje	0.2	0.1	10	2	29	51	7
kanola ulje	0	0	2	7	54	30	7
laneno ulje	0	0.2	7	1	20	20	52

^a Dodatno, sadrži još i veće količine višestruko nezasićenih masnih kiselina (s >3 dvostuke veze).

7

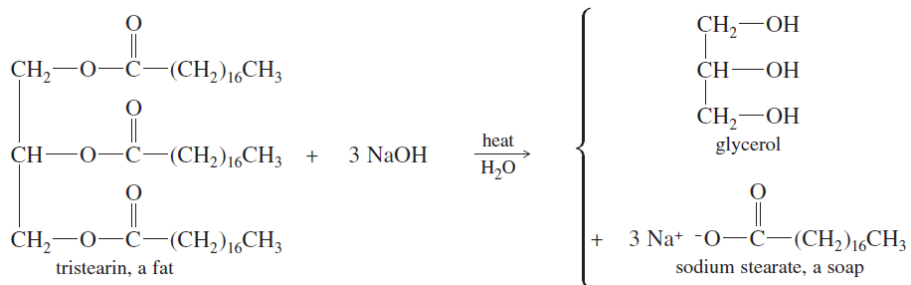
Antioksidacijska svojstva nezasićenih masnih kiselina



- stajanjem na zraku, kvalitetna ulja (s visokim sadržajem nezasićenih masnih kiselina) oksidiraju – postaju užegla - karakterističan miris
- kod lanenog ulja se stajanjem na zraku stvara opna na površini zbog oksidacije – upotreba kod uljanih boja u slikarstvu

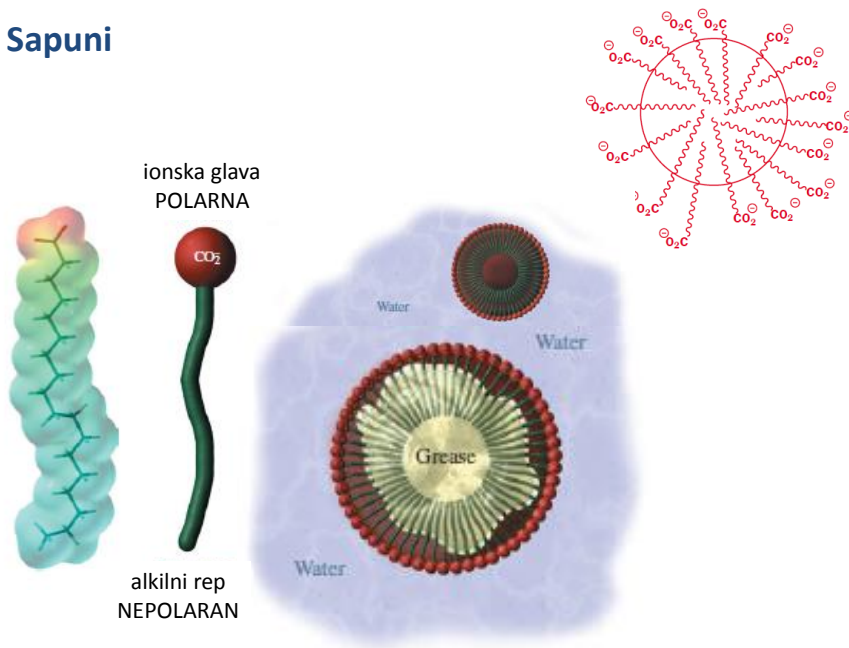
8

Hidroliza triglicerida - saponifikacija



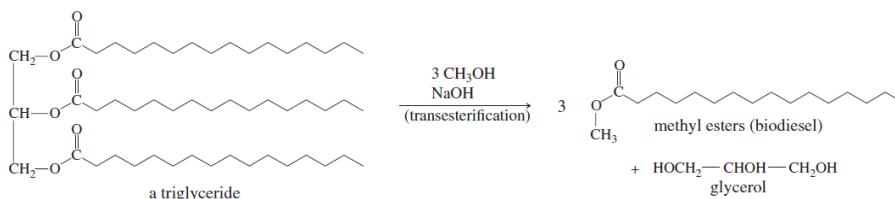
9

Sapuni



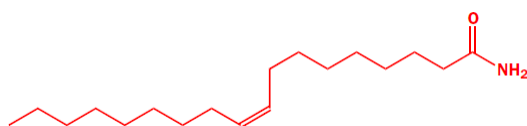
10

Transesterifikacija - biodizel

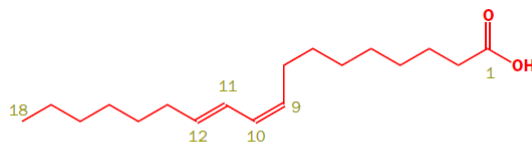


11

Derivati masnih kiselina



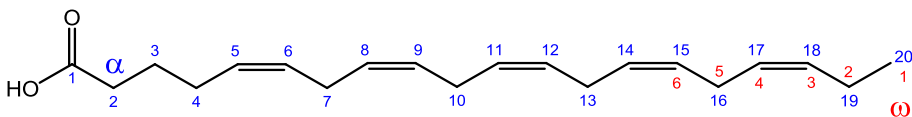
derivat masne kiseline koji inducira spavanje
cis-9,10-oktadecenkarboksamid



CLA (konjugirana linoleinska kiselina)
cis-9-*trans*-11-konjugirana linoleinska kiselina
Antikancerogeni učinak, unosimo je hranom

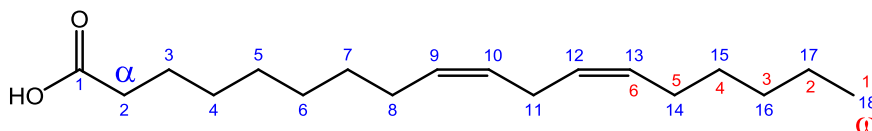
12

Omega-3 i omega-6 masne kiseline



eikosapentaenonska kiselina (EPA) je omega-3 masna kiselina

- u orasima, raznim sjemenkama, ribljem ulju, algama
- prekursor prostaglandina, tromboksana
- prevencija kardiovaskularnih bolesti – snižava koncentraciju triglicerida u krvi
- proučavan utjecaj na depresiju, na autizam kod djece – rezultati tih istraživanja upitni



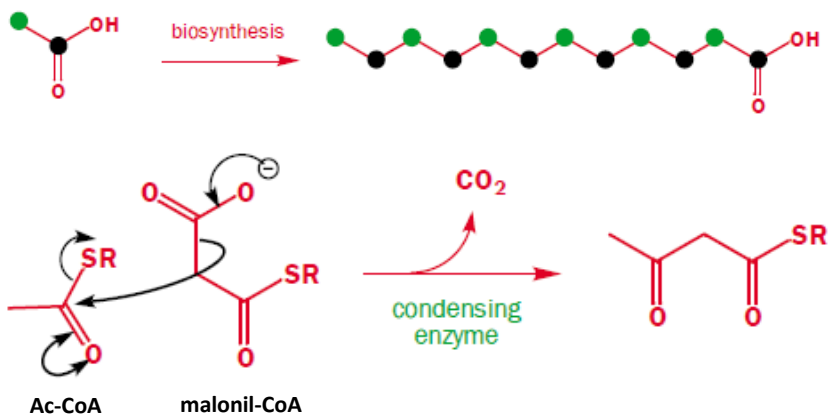
linoleinska kiselina je omega-6 masna kiselina

- u biljnim uljima, bademima, piletini, žumanjku, kakao maslacu
- promotor rasta, regulator u upalnoj kaskadi, sprječava oštećenje stanica

13

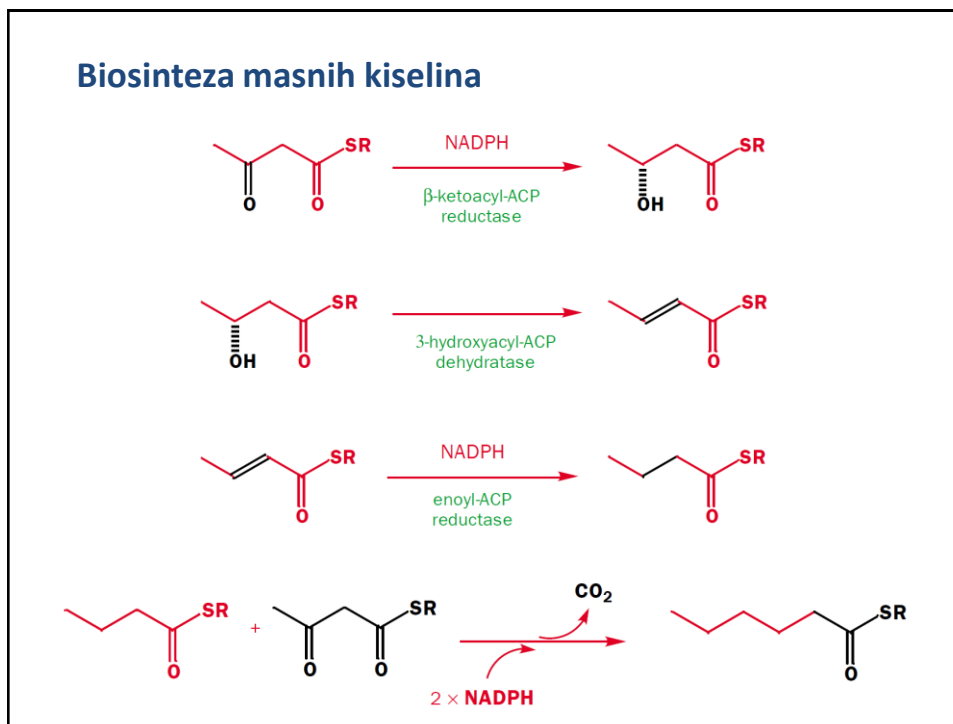
Biosinteza masnih kiselina

- prirodne masne kiseline (gotovo) uvijek sadrže paran broj C-atoma → ukazuje na to da se biosinteza odvija iz gradivnih jedinica koje sadrže 2 C atoma



14

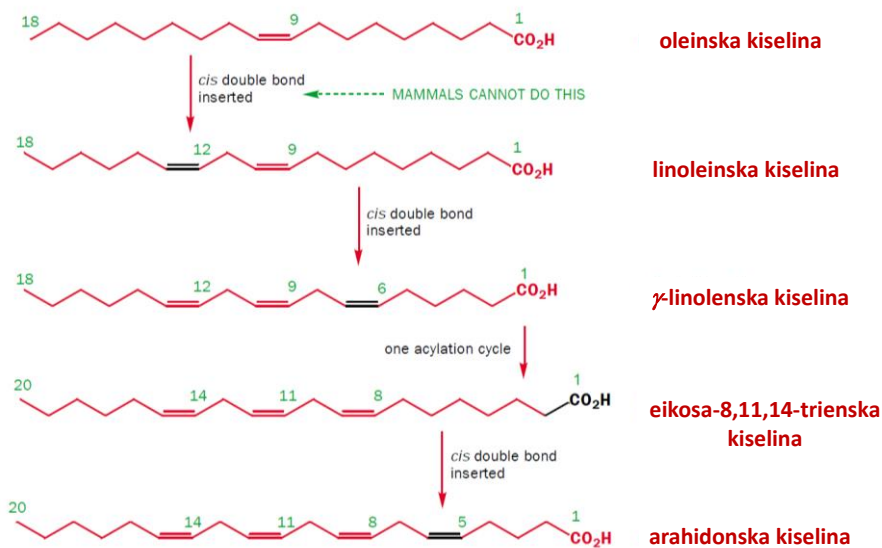
Biosinteza masnih kiselina



15

Biosinteza polinezasićenih masnih kiselina

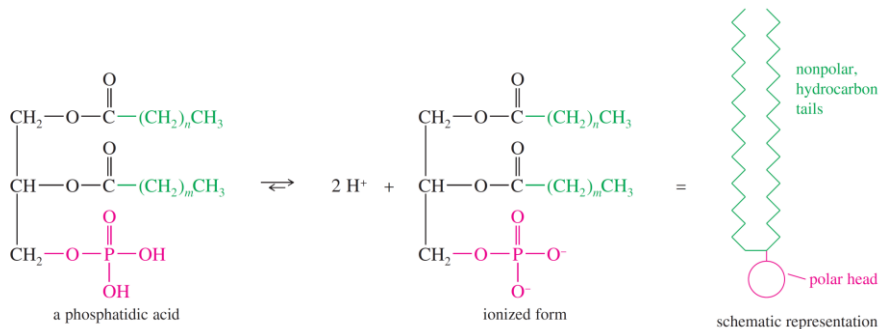
- kod sisavaca se dvostruka veza u lanac može ubaciti najdalje na C9



16

Fosfolipidi

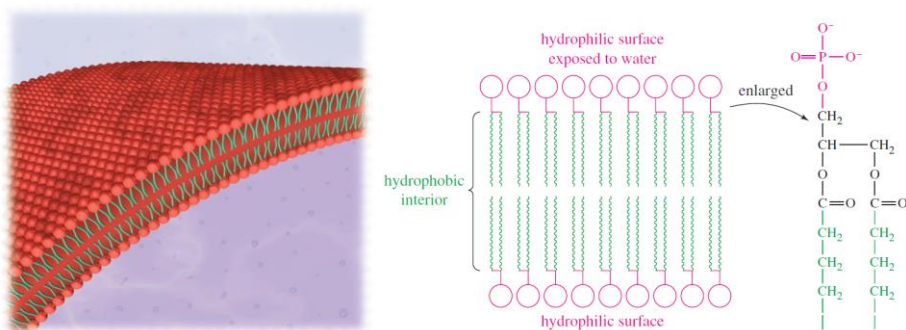
- lipidi koji sadrže fosfatne skupine
- najčešći su fosfogliceridi, koji su strukturno vrlo slični uobičajenim mastima i uljima – umjesto jedne masne kiseline sadrže fosfat vezan esterskom vezom
- pri neutralnom pH deprotonirani – negativno nabijeni



17

Fosfolipidi

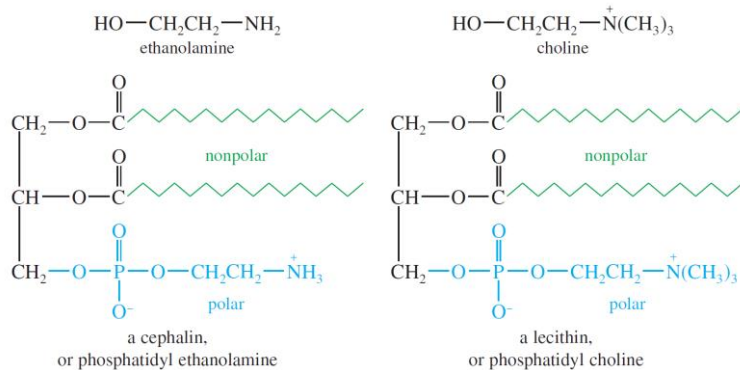
- fosfolipidi stvaraju stabilne agregate - lipidni dvosloj od kojeg su građene stanične membrane



18

Fosfolipidi - cefalini i lecitini

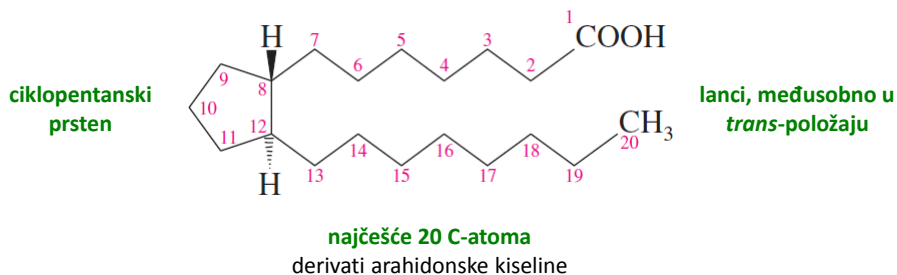
- fosfatna skupina fosfolipida može biti i u obliku diestera - s jedne strane je vezan glicerol, a s druge neki drugi alkohol: **etanolamin** kod **cefalina**, **kolin** kod **lecitina**
- obje skupine spojeva široko su rasprostranjene u biljnim i životinjskim tkivima (npr. dipalmitoil-fosfatidil-kolin je surfaktant u ljudskim plućima)



19

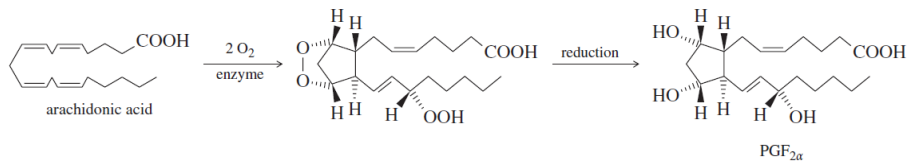
Prostaglandini

- vrlo jaki biokemijski regulatori, jači i od steroida!
- utjecaj na: živčani sustav, glatke mišiće, krv (regulacija tlaka), reproduktivni sustav, upale, aktivnost probavnog sustava
- prvi put izolirani iz sekrecija prostate, ali je kasnije pokazano da su prisutni u svim tjelesnim tekućinama i tkivima, obično u vrlo malim količinama



20

Prostaglandini - biosinteza



- djelovanje aspirina temelji se na blokiranju enzima ciklooksigenaze, čime se inhibira sinteza prostaglandina odgovornih za upalni proces i osjećaj boli

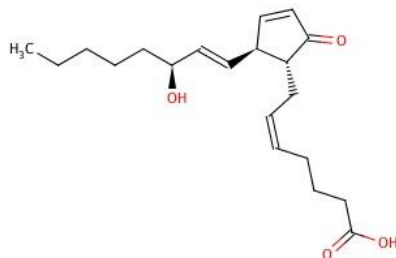
21

Prostaglandini



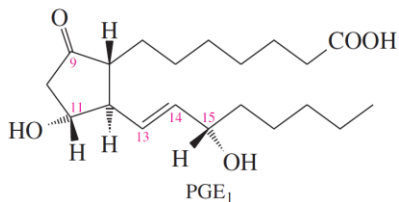
Plexaura homomalla je izvor prostaglandina A₂, koji se može sintetskim pretvorbama prevesti u druge medicinski vrlo korisne prostaglandine

Koncentracija prostaglandina = 1% → vrlo koristan izvor polaznog materijala za sintezu

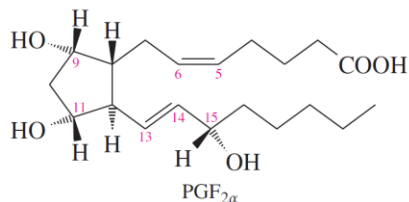


22

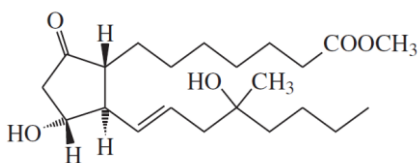
Prostaglandini



(PG means prostaglandin;
E means ketone at C9;
1 means one C=C double bond)



(PG means prostaglandin;
F means hydroxyl at C9, and α means down;
2 means two C=C double bonds)



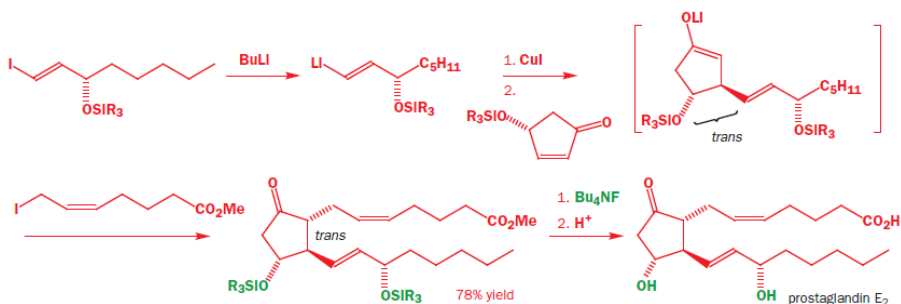
misoprostol

Ako se koriste kao lijekovi, prirodni prostaglandini ne pokazuju zadovoljavajuću aktivnost jer se brzo metabolički prevode u neaktivne produkte. Sintetske modifikacije mogu povećati njihovu aktivnost. Misoprostol je stabilan sintetski derivat PGE1 koji se koristi kao lijek za čir.

23

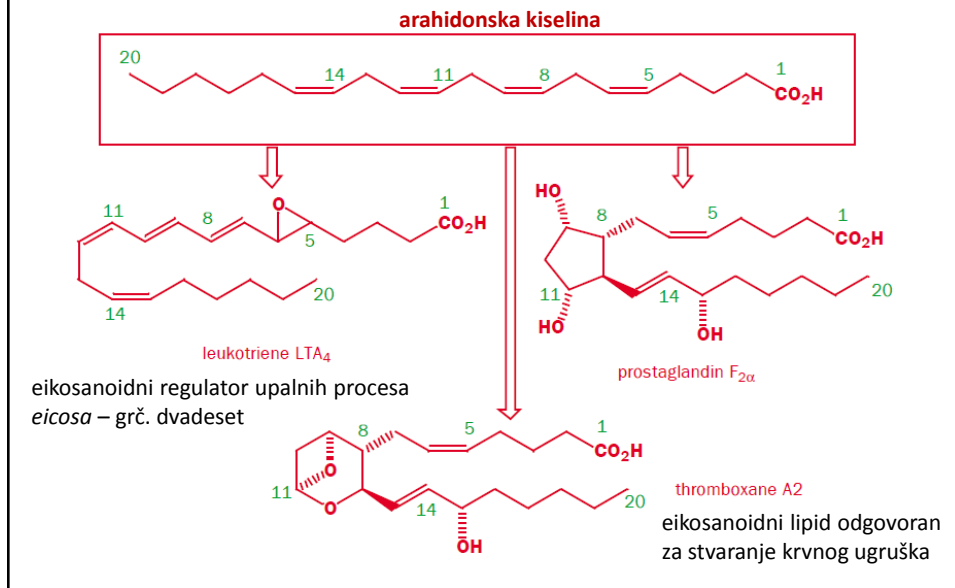
Prostaglandini – kemijske sinteze

Ryoyi Noyori
(1938.)
2001. Nobelova
nagrada za kemiju



24

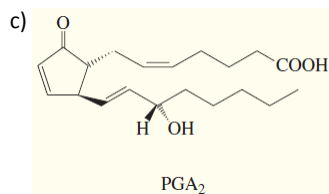
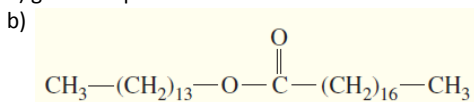
Ostali metaboliti iz arahidonske kiseline



25

ZADACI

- Nacrtajte primjer strukture za svaki od sljedećih tipova lipida:
 - zasićena mast
 - polinezasićeno ulje
 - vosak
 - sapun
 - fosfolipid
 - prostaglandin
- Kako biste oleinsku kiselinu preveli u sljedeće derivate masnih kiselina:
 - oktadekan-1-ol
 - stearinsku kiselinu
 - oktadecil-stearat
 - nonanal
 - 9,10-dibromstearinsku kiselinu
- Svrstajte sljedeće spojeve u odgovarajuće skupine (klasifikacija):
 - gliceril-tripalmitat



26

DOMAĆA ZADAĆA

1.) Olestra® je spoj temeljen na mastima, koji se upotrebljava kao zamjena za masnoću u hrani, npr. u čipsu od krumpira. Prethodne zamjene za masti bile su temeljene na ugljikohidratima ili proteinskim smjesama, koje nisu bile zadovoljavajućeg okusa i nisu se mogle koristiti za prženje. U spoju Olestra® glicerol je zamijenjen saharozom, u kojoj je šest, sedam ili najčešće osam masnih kiselina vezano esterskom vezom na hidroksilne skupine. Ova neprirodna velika molekula ne prolazi kroz stijenku crijeva i ne apsorbira se, a također ju probavni enzimi ne mogu hidrolizirati (pojasnite zašto!). Olestra® prolazi kroz probavni sustav nepromijenjena, te joj je stoga energetska vrijednost 0 kalorija. Nacrtajte tipičnu Olestra® molekulu, koristeći bilo koju masnu kiselinu koja se uobičajeno može naći u biljnim uljima.

2.) Mogu li trigliceridi i fosfolipidi biti kiralni? Objasnite (prikažite strukturom).

3.) U svrhu određivanja udjela nezasićenih masnih kiselina u mastima i uljima, rabi se metoda određivanja jodnog broja, koja se temelji na adiciji joda na dvostruke veze. Jodni broj je definiran kao broj masenih dijelova joda (u gramima), koje može vezati 100 masenih dijelova ulja ili masti.

- Prikažite jednadžbom reakciju gliceril-trioleata sa suviškom joda. Izračunajte jodni broj za ovaj ester.
- Hoće li masti ili ulja imati veći jodni broj? Zašto?