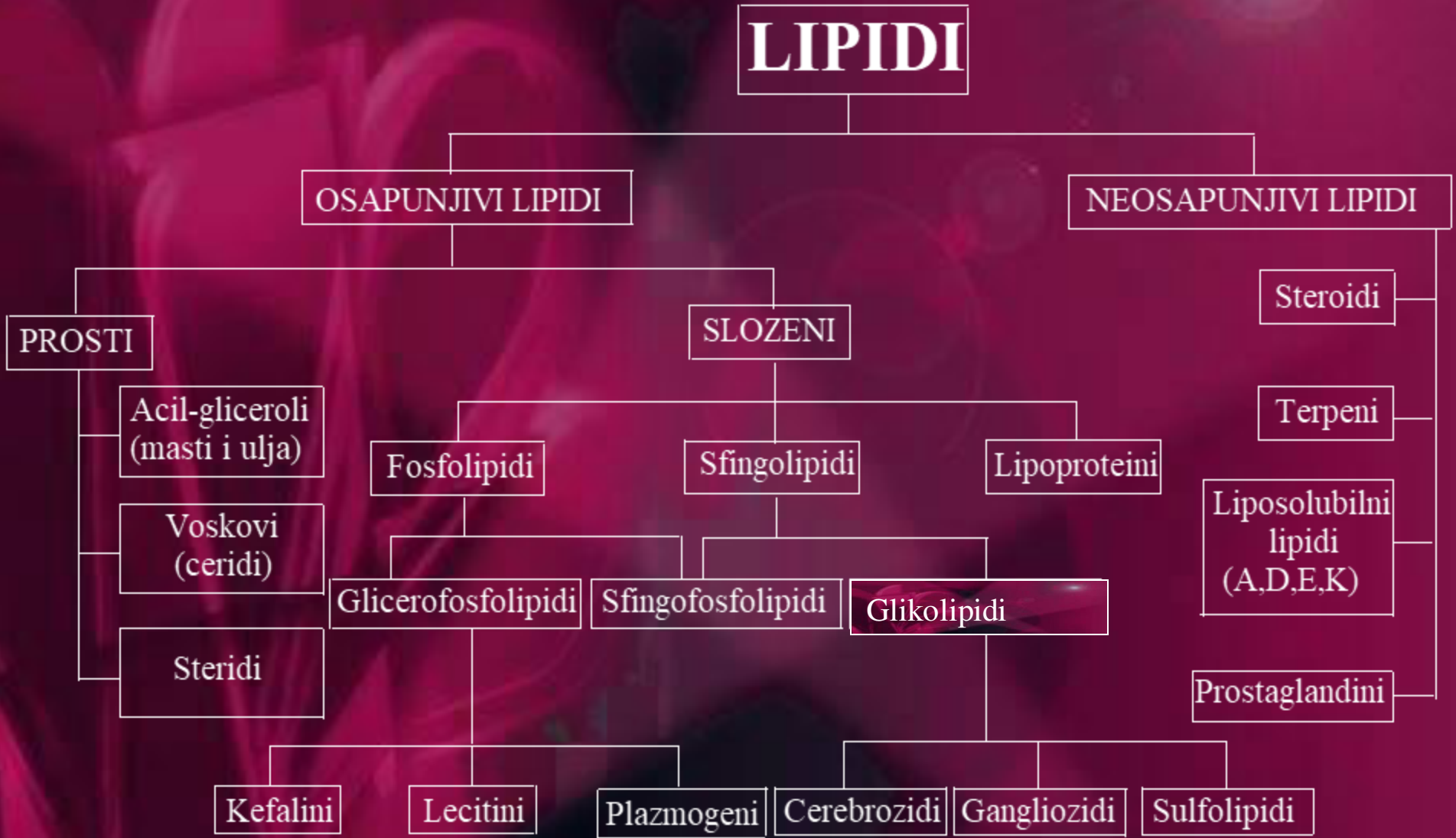


LIPID I

- Primarni biomolekuli, čine osnovne komponente ćelije
- Rasprostranjeni u biljnom i životinjskom svetu
- Ime im potiče od grčke reči ***lipos*** – mast
- Po sastavu veoma različita jedinjenja sa dve zajedničke karakteristike:
 - Nerastvorljivi u vodi, rastvorljivi u nepolarnim organskim rastvaračima (hloroform, dietil etar, benzen, petrol etar, heksan, ugljentetrahlorid, ...)
 - Sadrže polarne (hidrofilne) i nepolarne (hidrofobne) grupe.

- PODELA – Na osnovu sposobnosti da podležu hidrolizi u baznoj sredini

LIPIDI



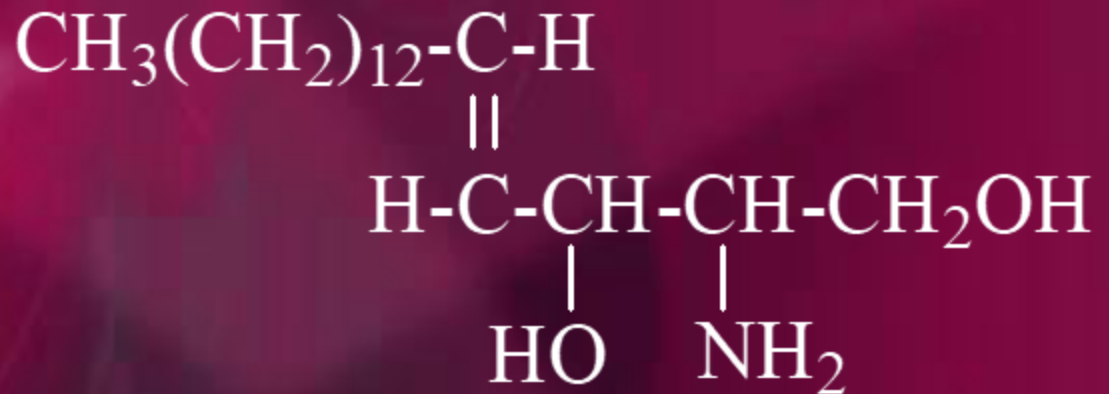
Alkoholi koji ulaze u sastav lipida

Alkoholi bez azota



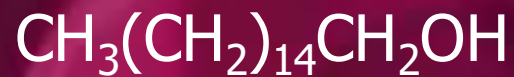
Glicerol

Alkoholi sa azotom

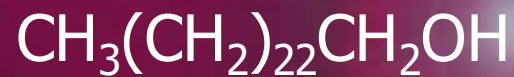


Sfingol

- Kod voskova:



cetil-alkohol



ceril-alkohol



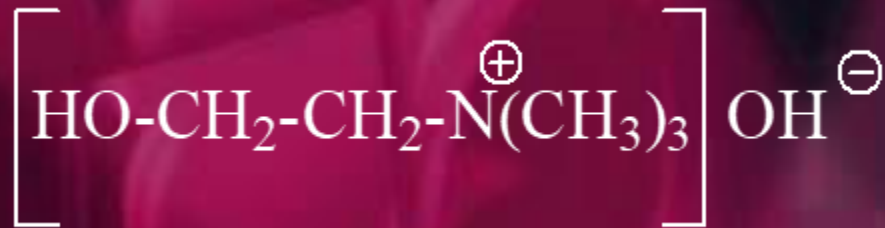
miricil-alkohol

- Kod sterida i steroida:

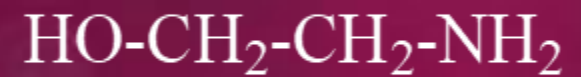


Holesterol

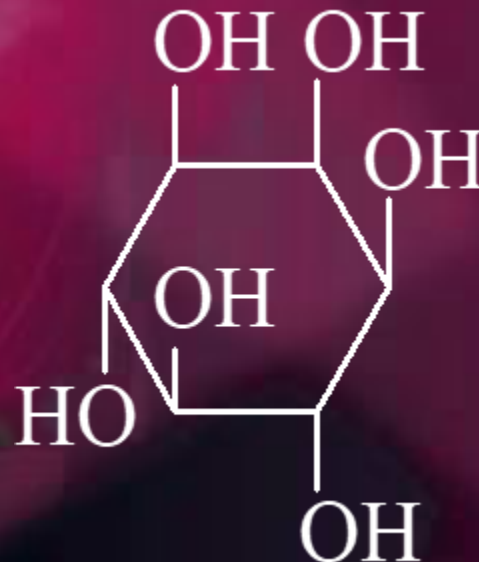
- Drugu alkoholnu komponentu složenih lipida čine alkoholi holin, etanolamin i inozitol.



Holin



Etanolamin

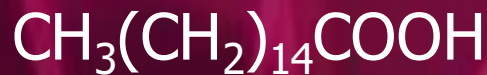


Inozitol

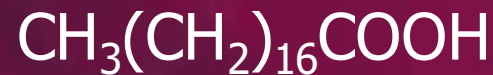
MASNE KISELINE

- U prirodnim lipidima su nađene masne kiseline sa 4-32 C-atoma, ali su najbitnije one sa 16 i 18 C-atoma

- **ZASIĆENE MASNE KISELINE:**



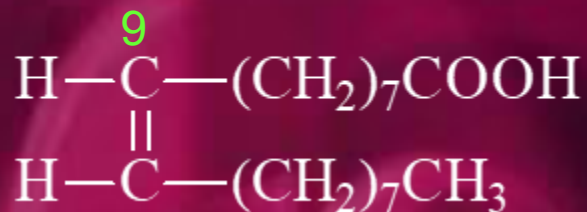
Palmitinska kiselina



Stearinska kiselina

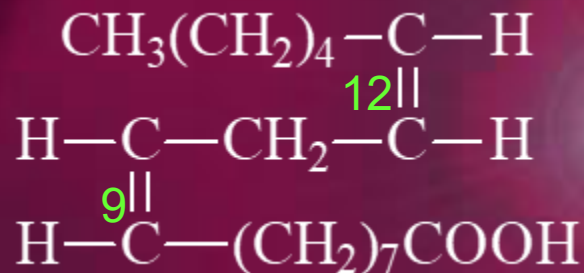
- **NEZASIĆENE MASNE KISELINE:**

- Nezasićene masne kiseline su normalnog niza i mogu imati jednu ili više (do šest) dvostrukih veza, koje su uvek cis-konfiguracije.



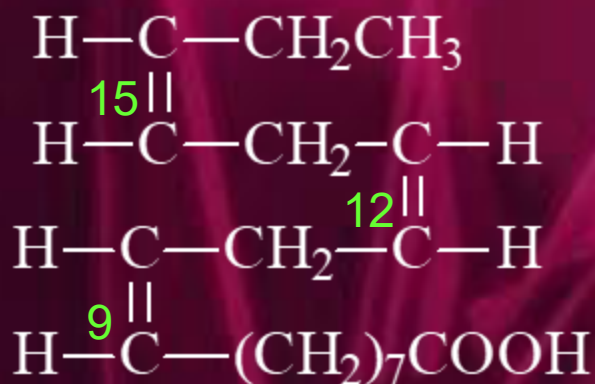
9-cis-oktadecenska kiselina

Oleinska kiselina



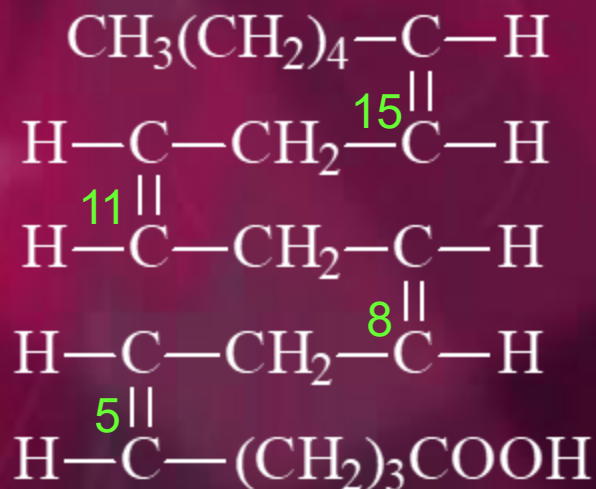
9,12-cis-oktadekadienska kiselina

Linolna kiselina



9,12,15-cis-oktadekatrienska kiselina

Linoleinska kiselina



5,8,11,14-cis-eikozatetraenska kiselina

Arahidonska kiselina

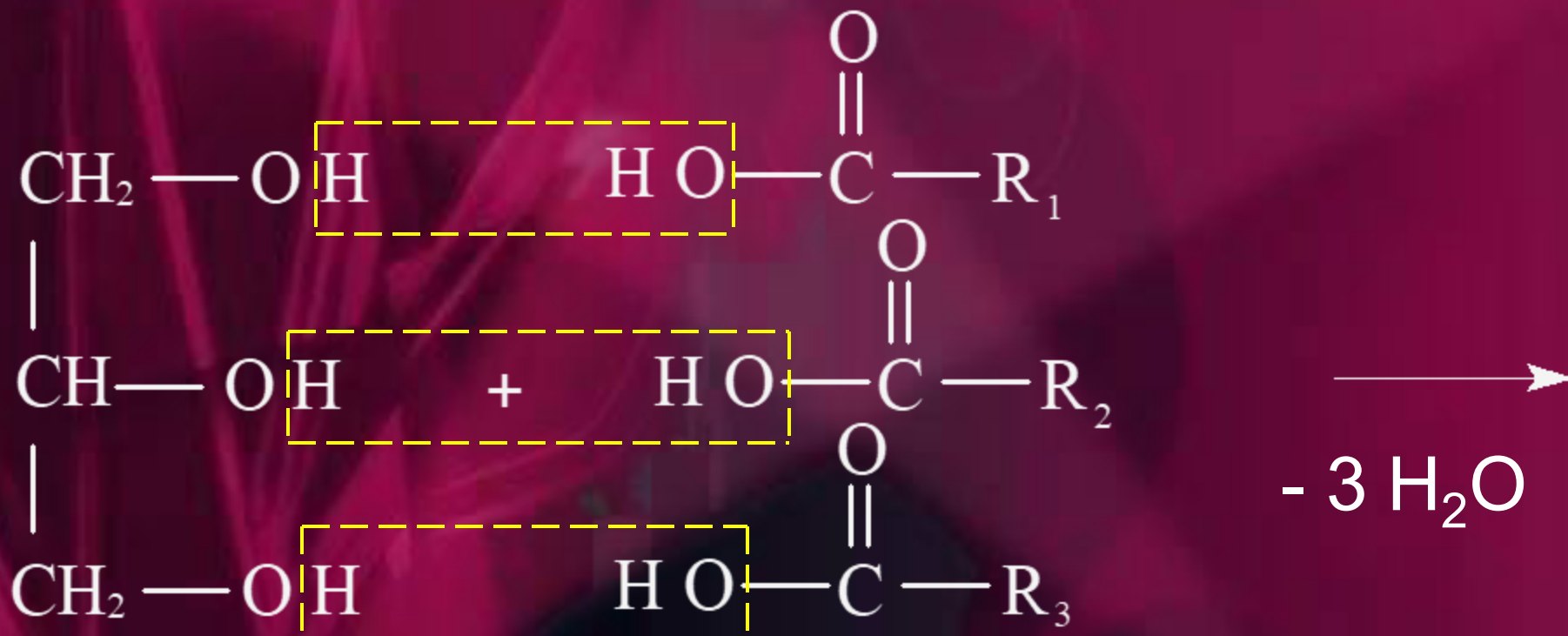
ESENCIJALNE!!!

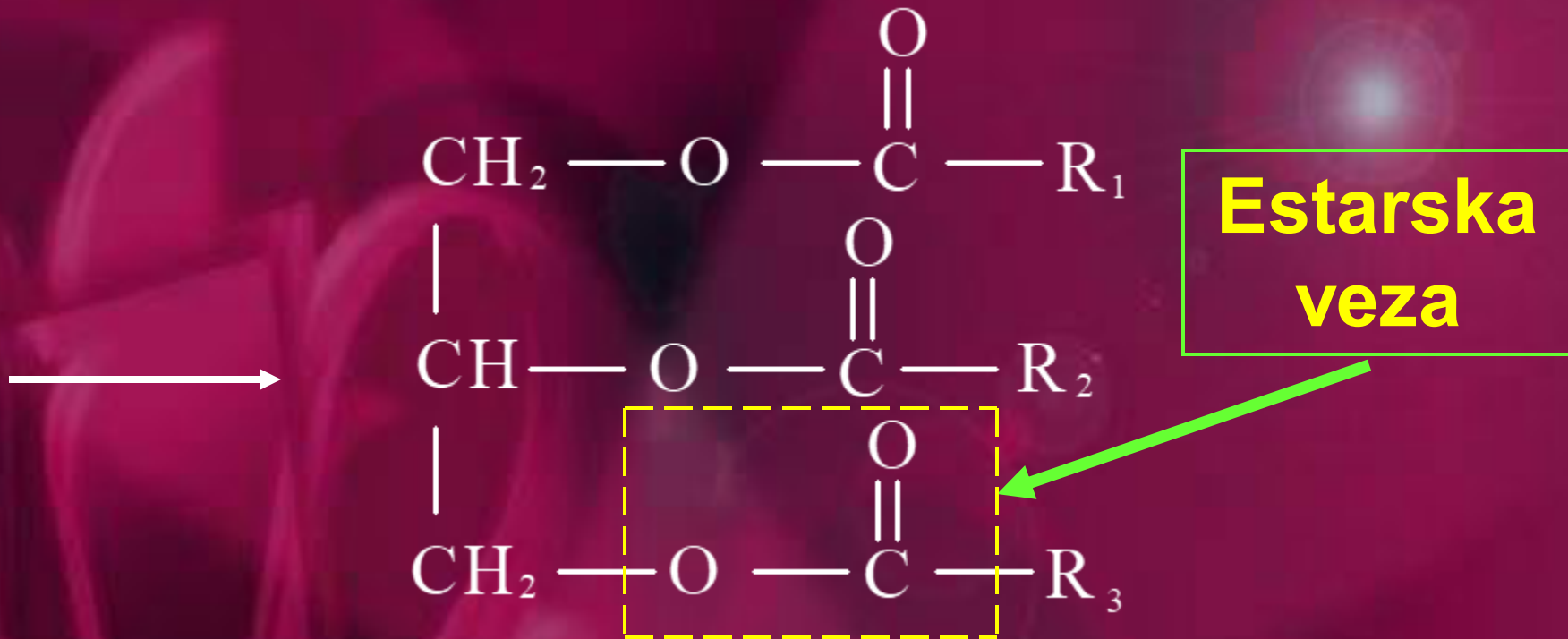
OSAPUNJIVI LIPIDI

I PROSTI LIPIDI

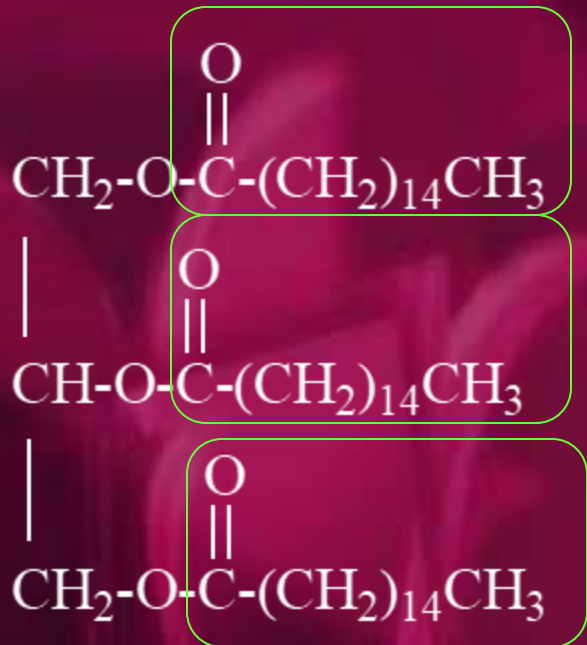
- Hidrolizom daju dve klase jedinjenja – alkohole i soli masnih kiselina

1. ACILGLICEROLI - MASTI I ULJA





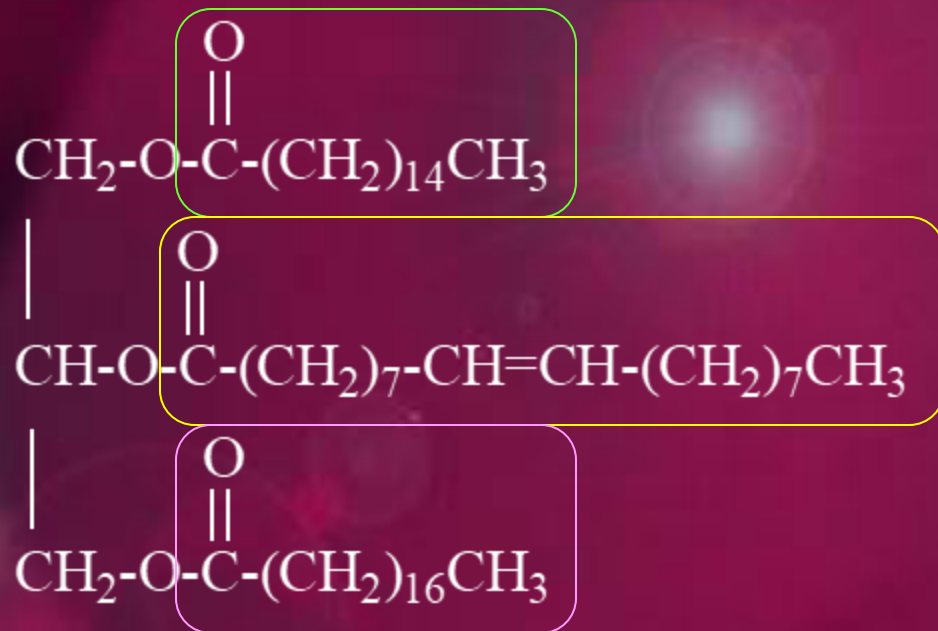
- Podela:
 - Prosti ($R_1=R_2=R_3$)
 - Mešoviti ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$)



Tripalmitoilglicerol

Tripalmitat

MAST



1-Palmitoil-2-oleanoil-3-stearoilglicerol

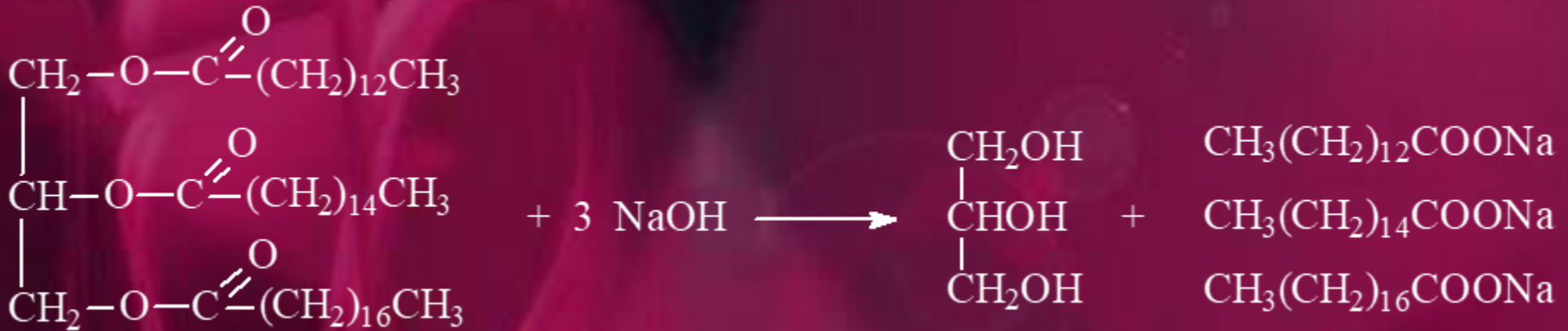
Palmitooleostearat

ULJE

- Podela na masti i ulja je izvršena na osnovu agregatnog stanja na sobnoj temperaturi
- Prirodne masti su životinjskog, a ulja biljnog porekla.

SAPONIFIKACIJA MASTI I ULJA

- Ovu reakciju katalizuju i kiseline i baze

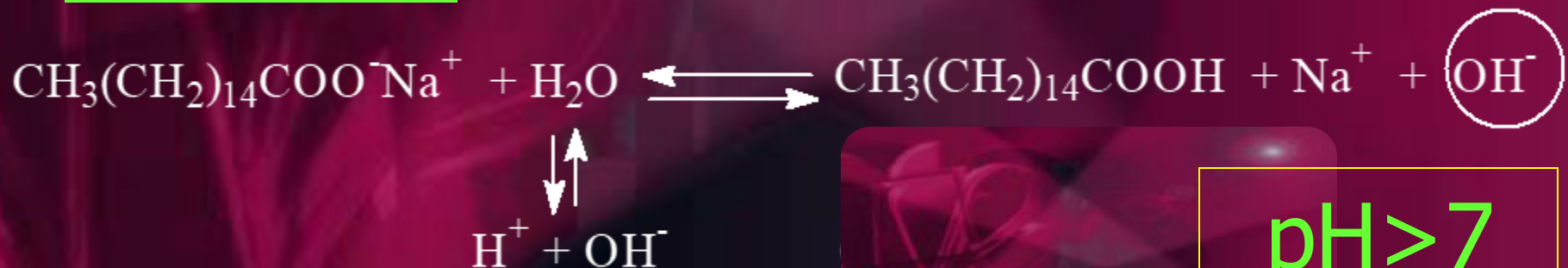


Triglicerid

Glicerol

Sapun

- Sapuni u vodenom rastvoru reaguju **BAZNO** jer **HIDROLIZUJU**:



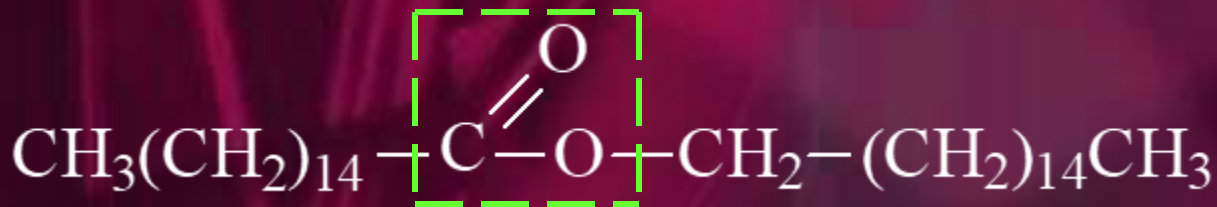
pH > 7

ODREĐIVANJE KVALITETA

- Koriste se tri reakcije – neutralizacija kiselina bazama, hidroliza estarskih veza i adicija I_2 na dvostruku vezu.
- **KISELINSKI BROJ** \Rightarrow broj g KOH potrebnih za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 100g masti ili ulja
- **SAPONIFIKACIONI BROJ** \Rightarrow broj g KOH potrebnih za neutralizaciju svih (slobodnih i estarski vezanih) masnih kiselina u 100 g masti ili ulja
- **ESTARSKI BROJ** = S.B. – K.B.
- **JODNI BROJ** \Rightarrow broj g joda koji se adira na 100g ulja

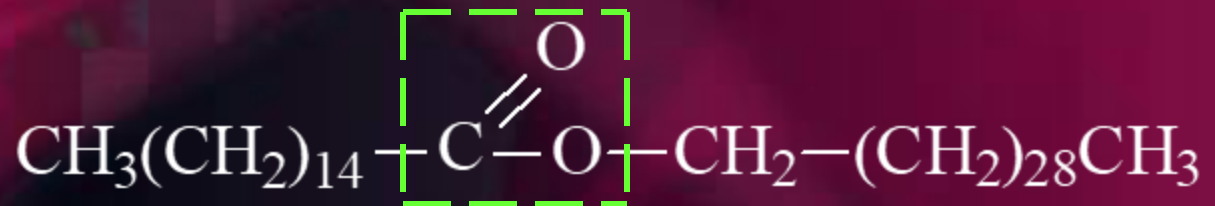
2. VOSKOVI (CERIDI)

- Estarska jedinjenja - **VIŠI MONOHIDROKSILNI ALIFATIČNI ALKOHOLI + VIŠA MASNA KISELINA**



Cetil-palmitat
(izolovan iz kitove
glave)

Miricil-palmitat (u
pčelinjem vosku)



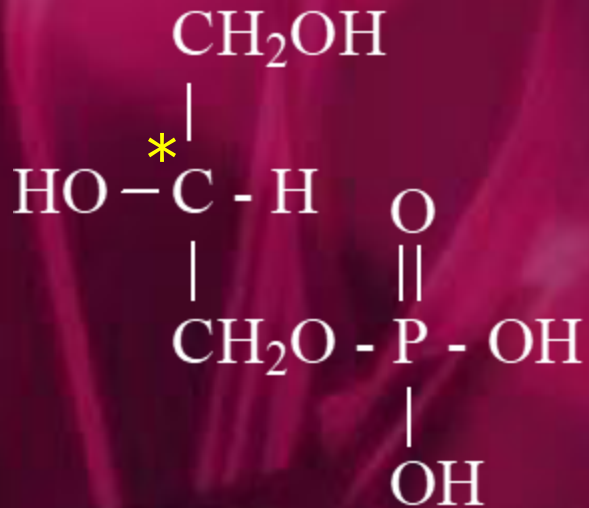
II SLOŽENI LIPIDI

- Hidrolizom daju više od dve vrste jedinjenja.
- Predstavljaju heterogenu grupu koja ima niz zajedničkih fizičkih i hemijskih osobina
- Osnovne su komponente ćelijskih membrana, a svojim osobinama omogućavaju njihove biološke funkcije
- Na osnovu proizvoda hidrolize podeljeni su na:
 - 1. FOSFOLIPIDE**
 - 2. SFINGOLIPIDE**
 - 3. LIPOPROTEINE**

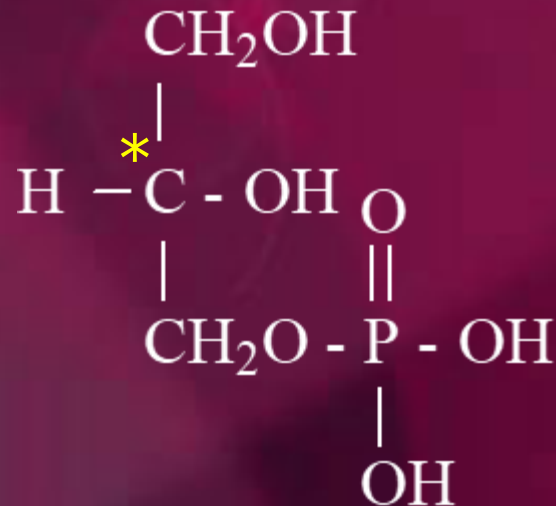
PHOSPHOLIPIDI

1. GLICEROFOSFOLIPIDI

- Derivati glicerol-3-fosfata.



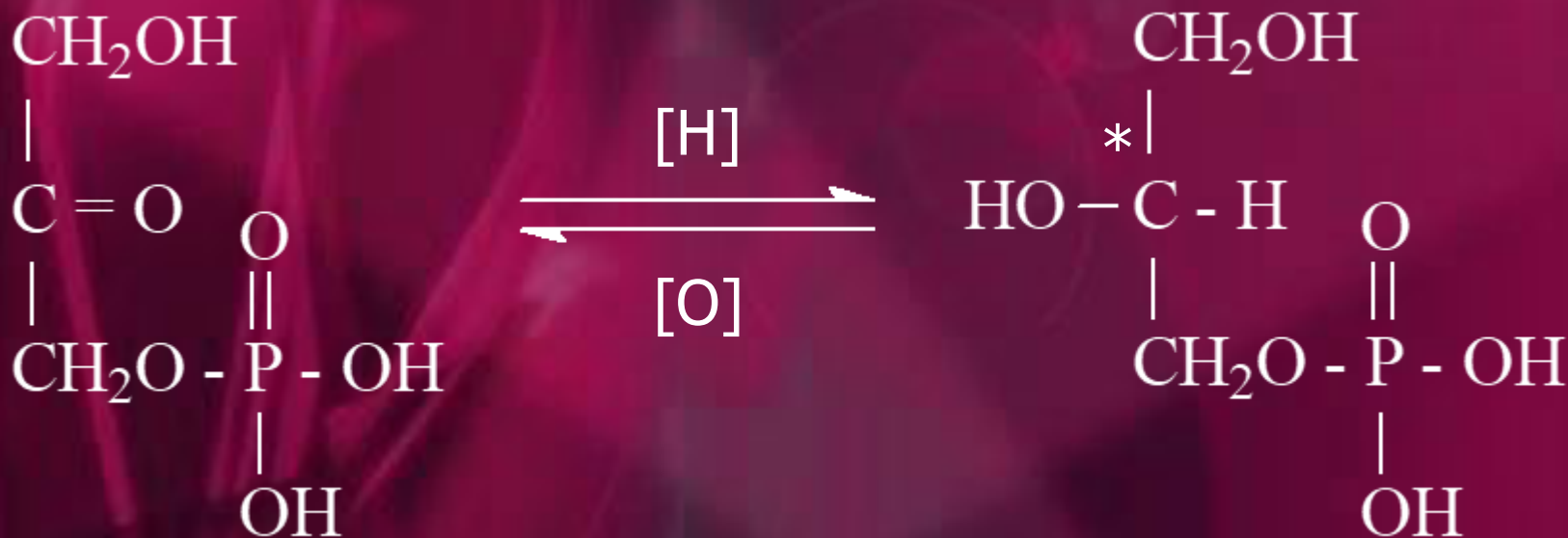
L-glicerol-3-fosfat



D-glicerol-3-fosfat

- Svi prirodni fosfogliceridi su derivati L-glicerol-3-fosfata.

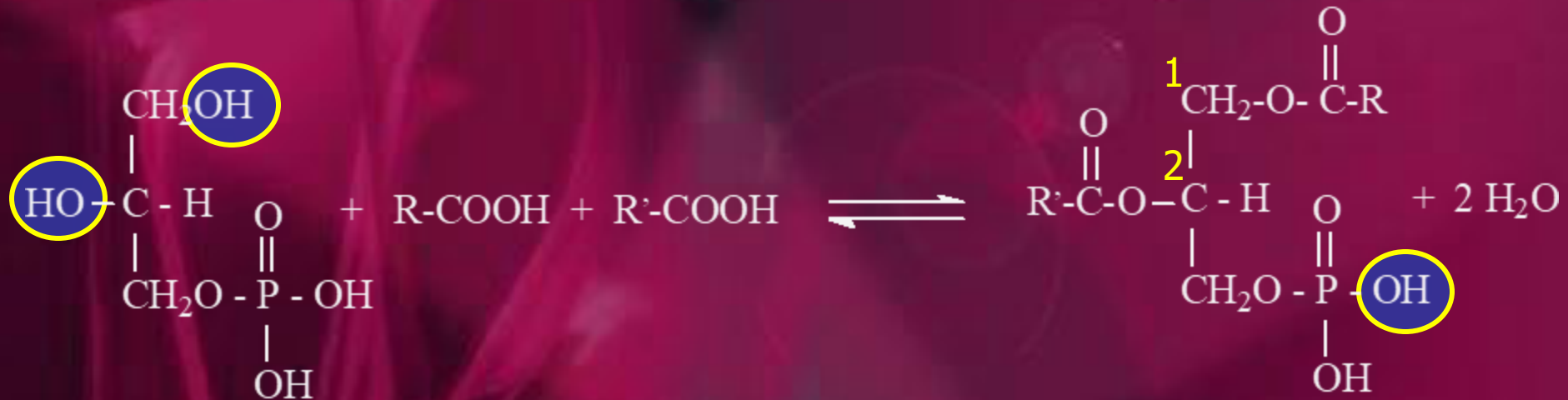
- U toku metabolizma nastaje iz fosfata dihidroksiacetona uz učešće enzima glicero-fosfatdehidrogenaze.



Fosfat dihidroksiacetona

L-glicerol-3-fosfat

- Esterifikacijom dve preostale OH-grupe L-glicero-3-fosfata višim masnim kiselinama nastaju **L-fosfatidne kiseline** – osnova svih fosfoglicerida.

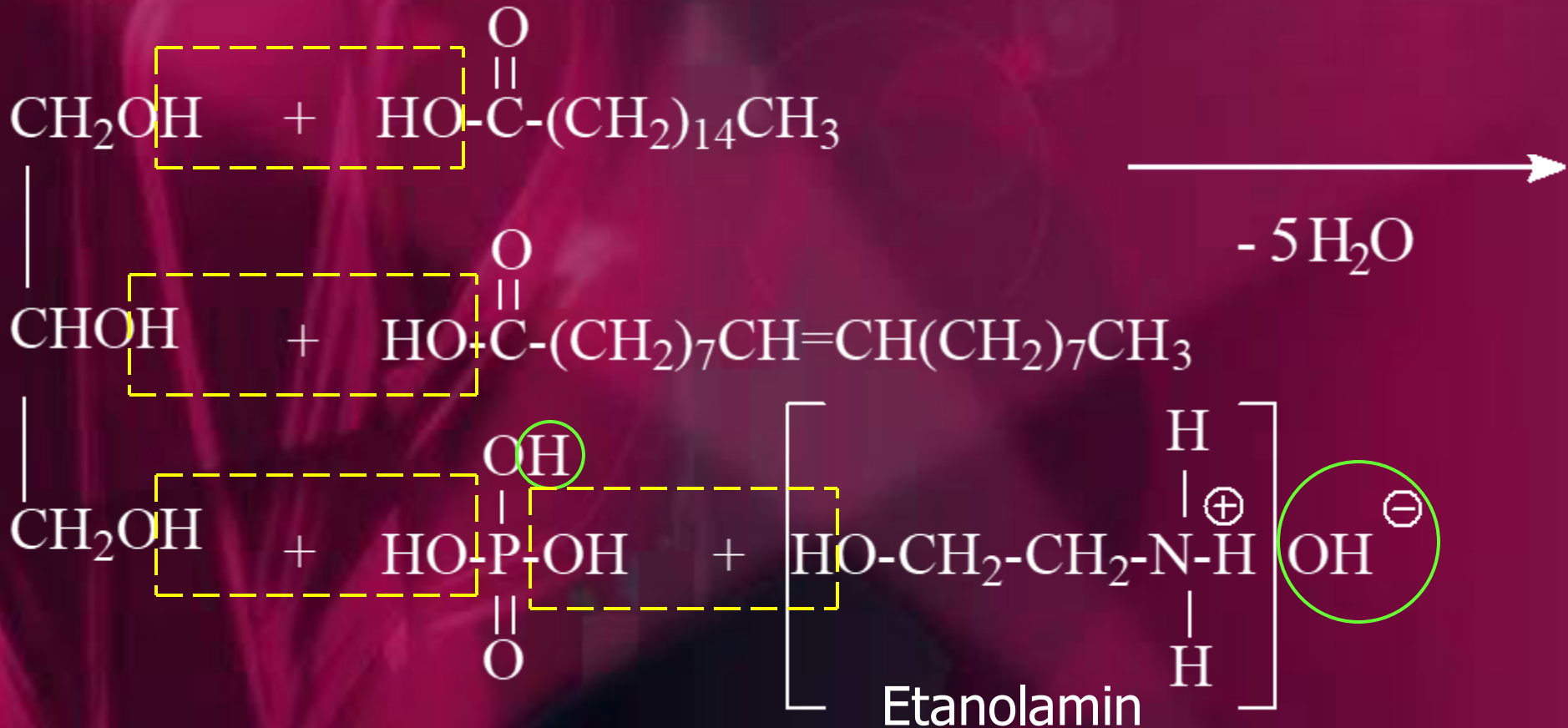


L-fosfatidna kiselina

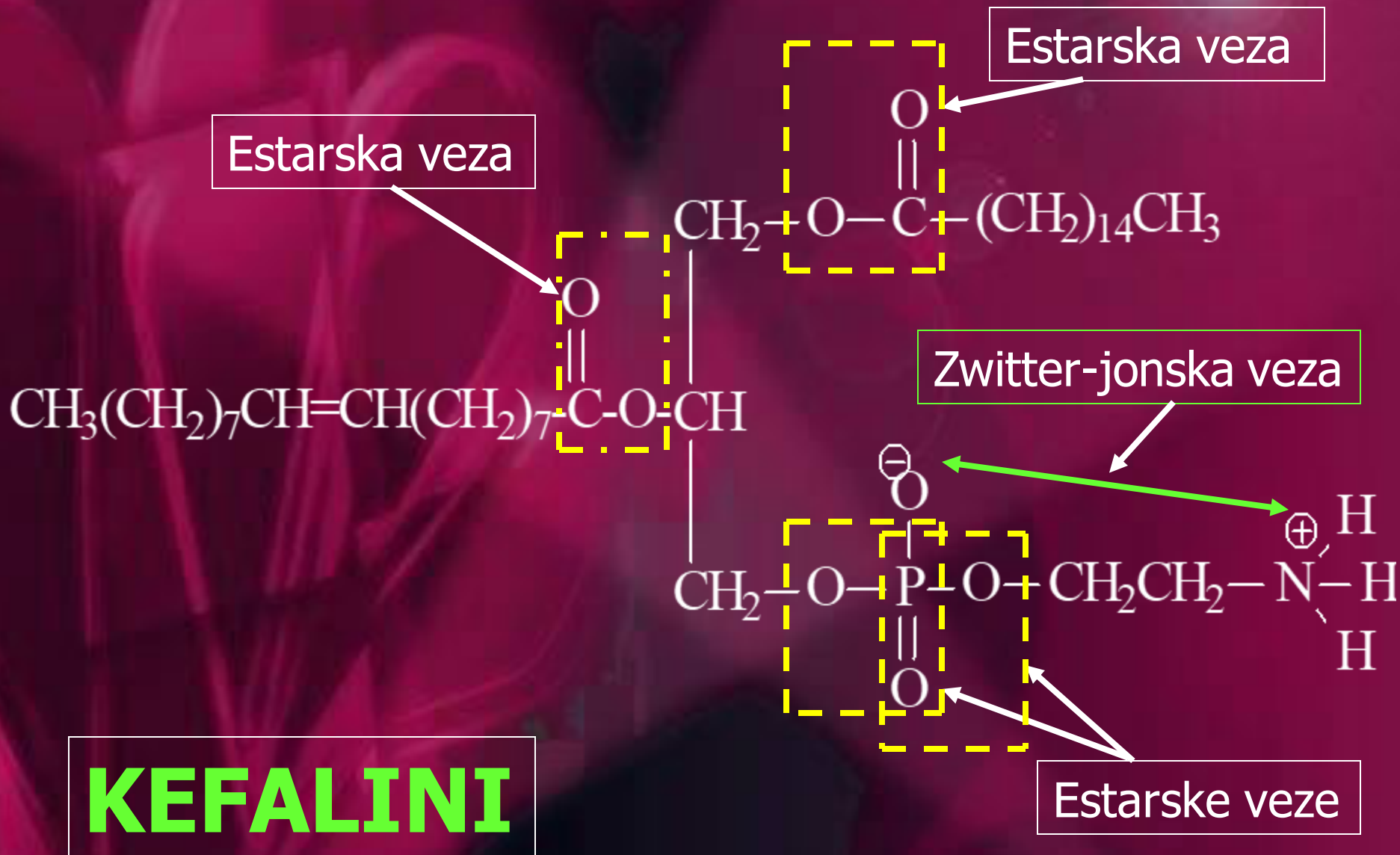
- Obično je položaj 1 esterifikovan zasićenom MK sa 16 ili 18 C-atoma
- Položaj 2 je esterifikovan jednom od nezasićenih MK

FOSFATIDILETANOLAMINI

- U mozgu, nervnom tkivu, žumancetu.

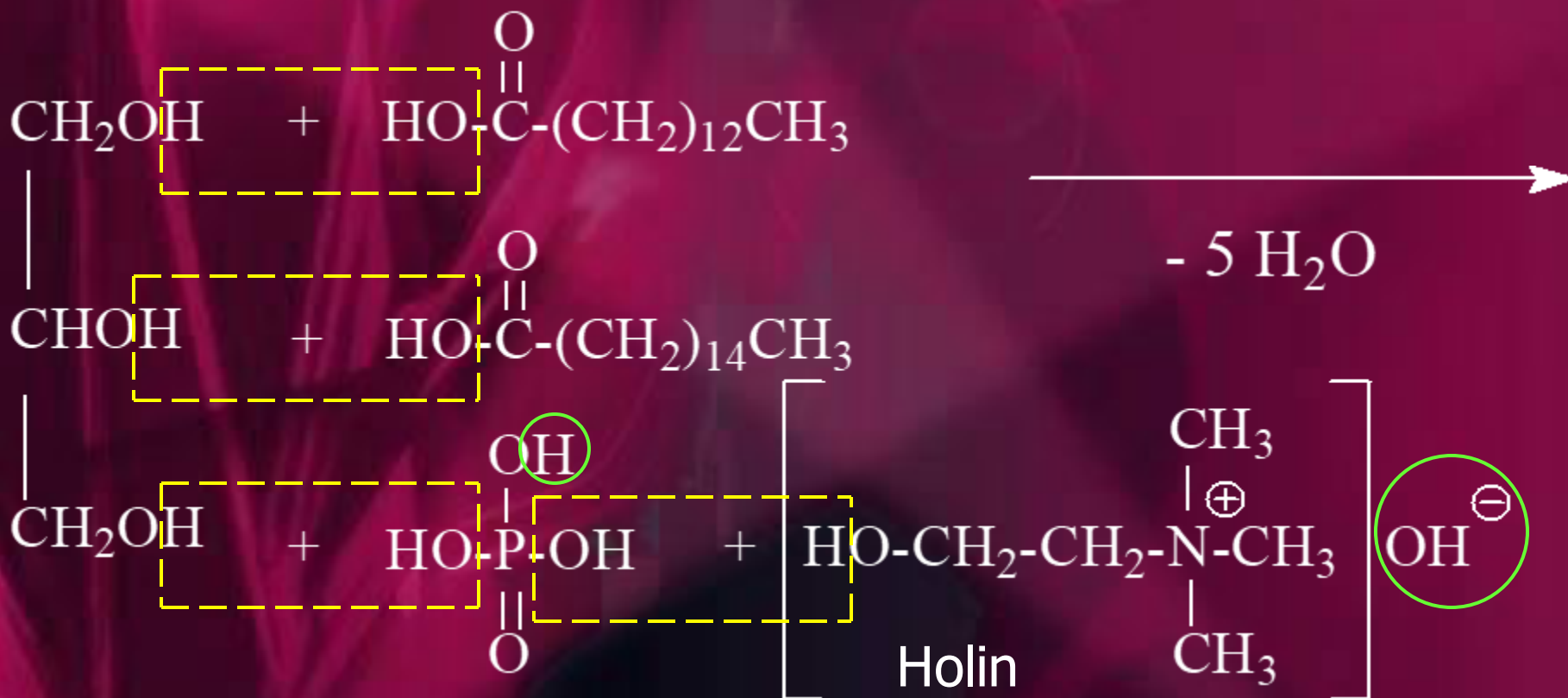


- U fiziološkim uslovima se nalaze u obliku dipolarnog jona.

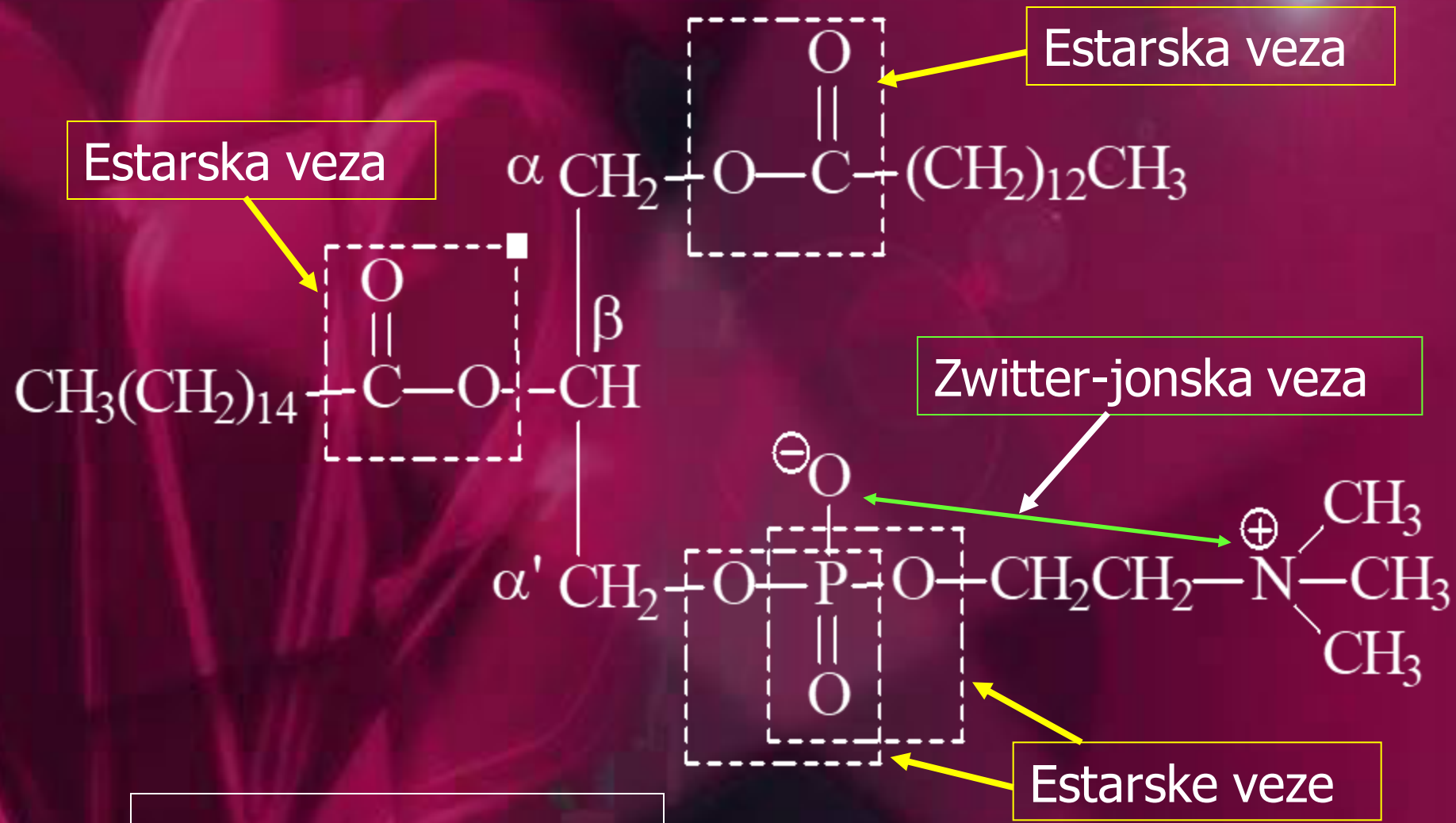


FOSFATIDILHOLINI

- Isto kao i kefalin, samo u većim količinama
- Predstavljaju najveći deo lipidnih komponenata ćelijskih membrana
- U fiziološkim uslovima se nalaze u obliku dipolarnog jona

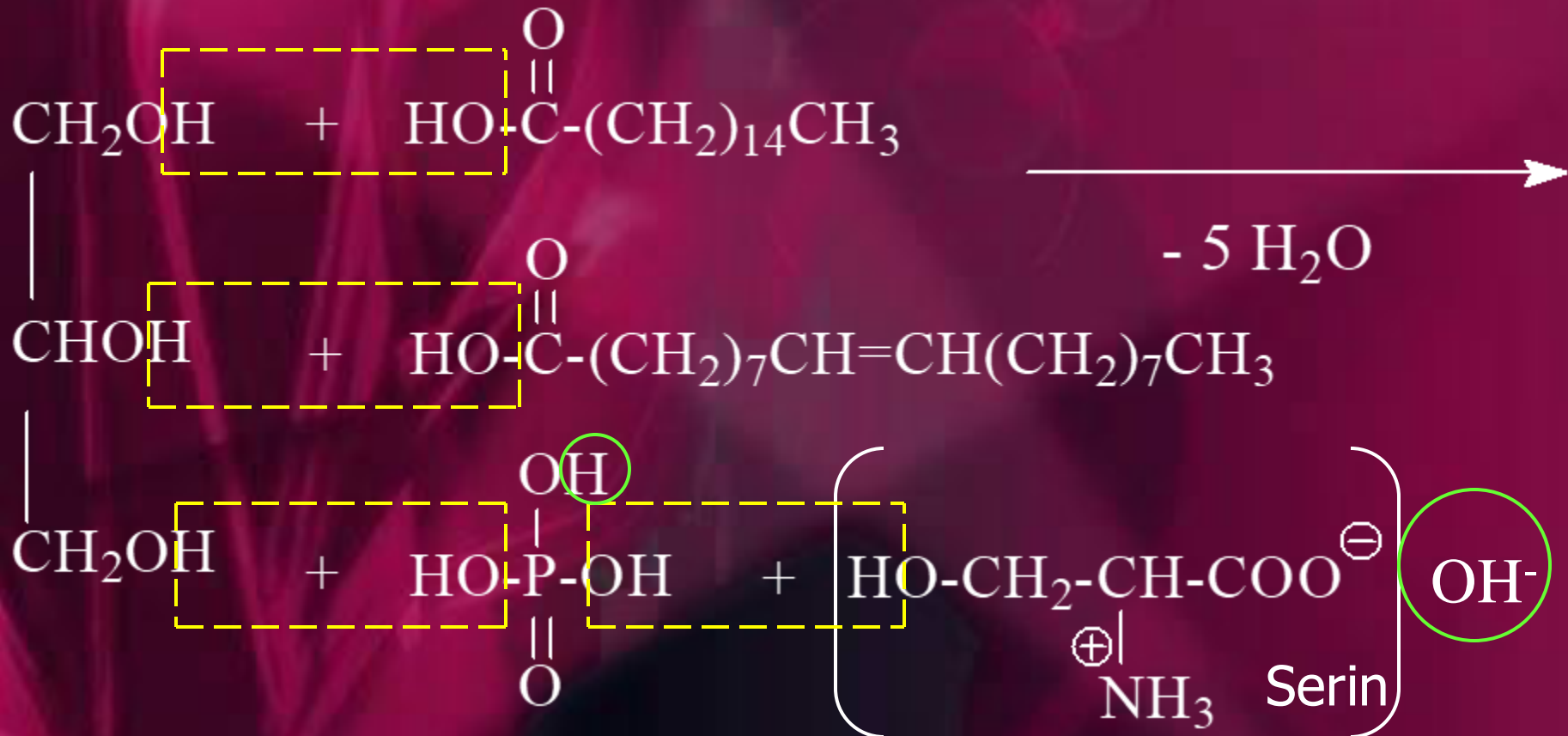


LECITINI

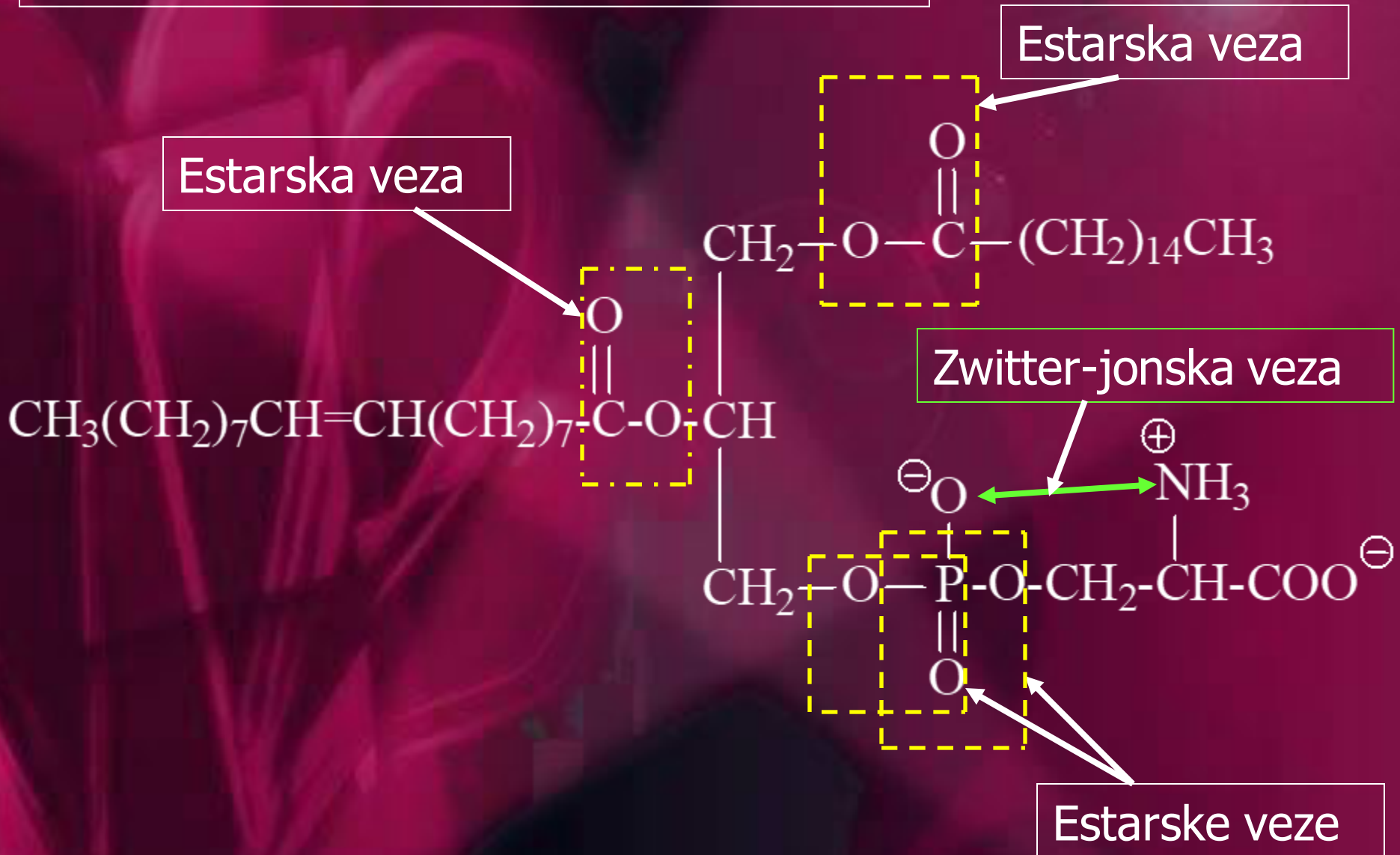


FOSFATIDILSERINI

- Nalazi se u srcu, jetri i mozgu.
- U fiziološkim uslovima se nalazi u obliku anjona jer ima -COOH grupu koja u tim uslovima disosuje

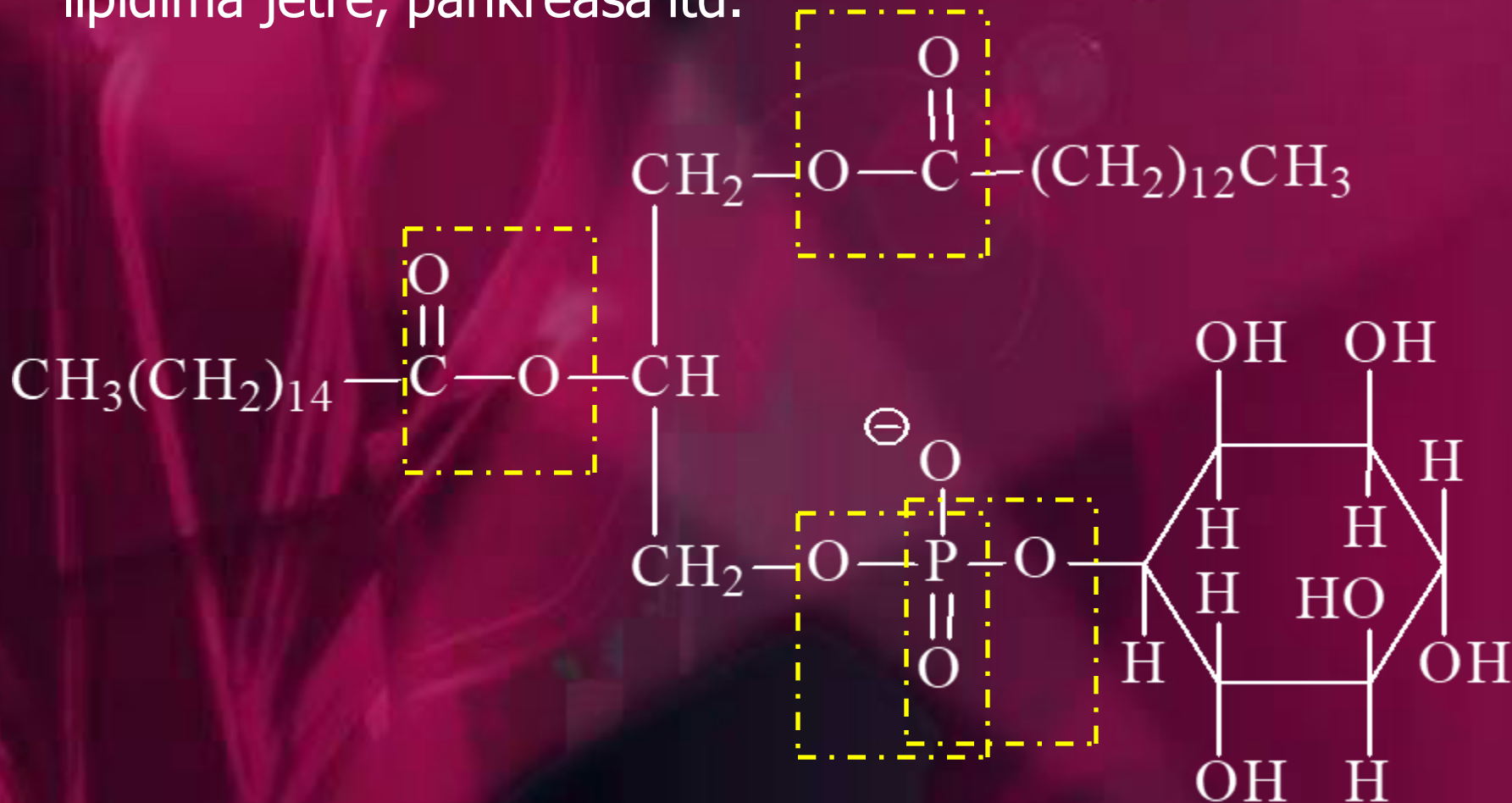


FOSFATIDILSERINI



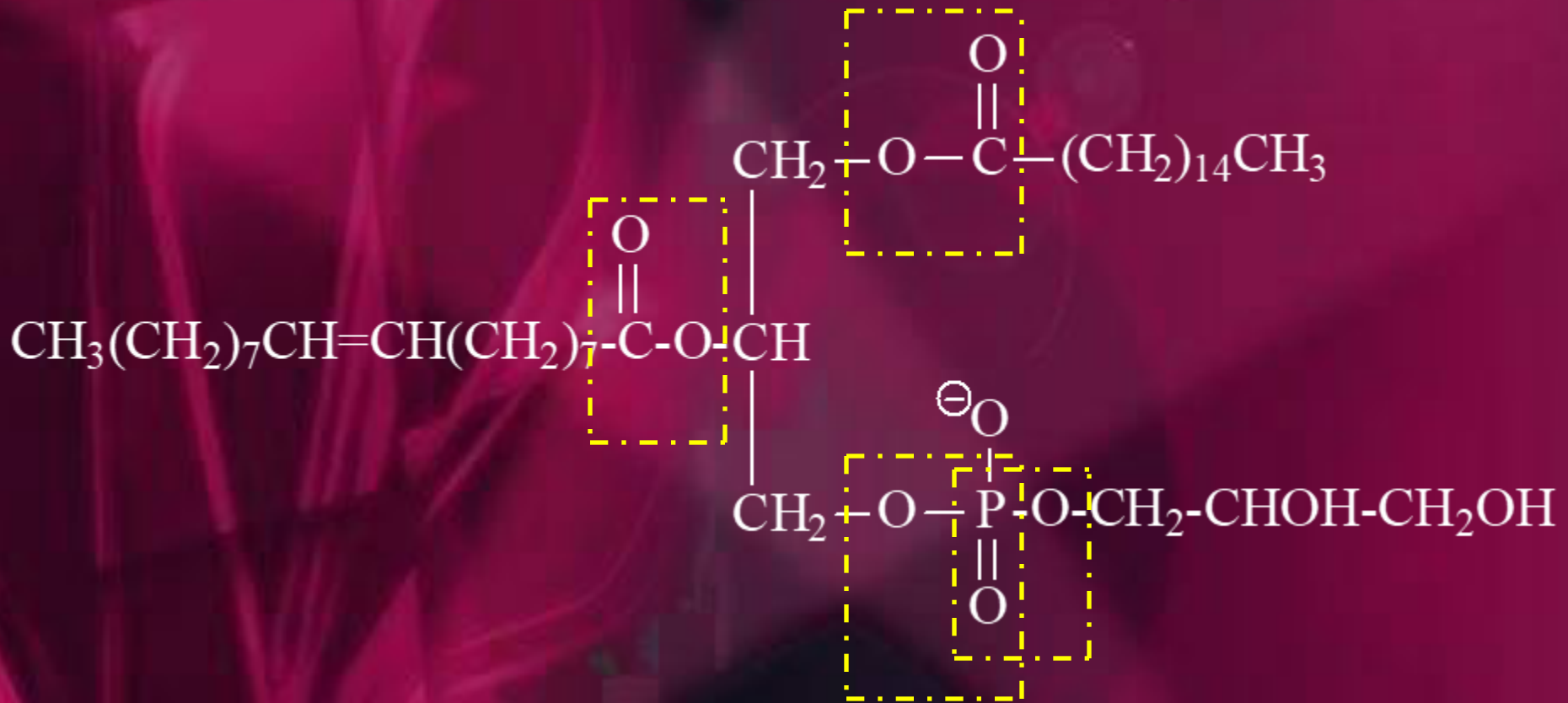
FOSFATIDILINOZITOLI

- Nalazi se u u moždanom tkivu, membranama mitohondrija, lipidima jetre, pankreasa itd.



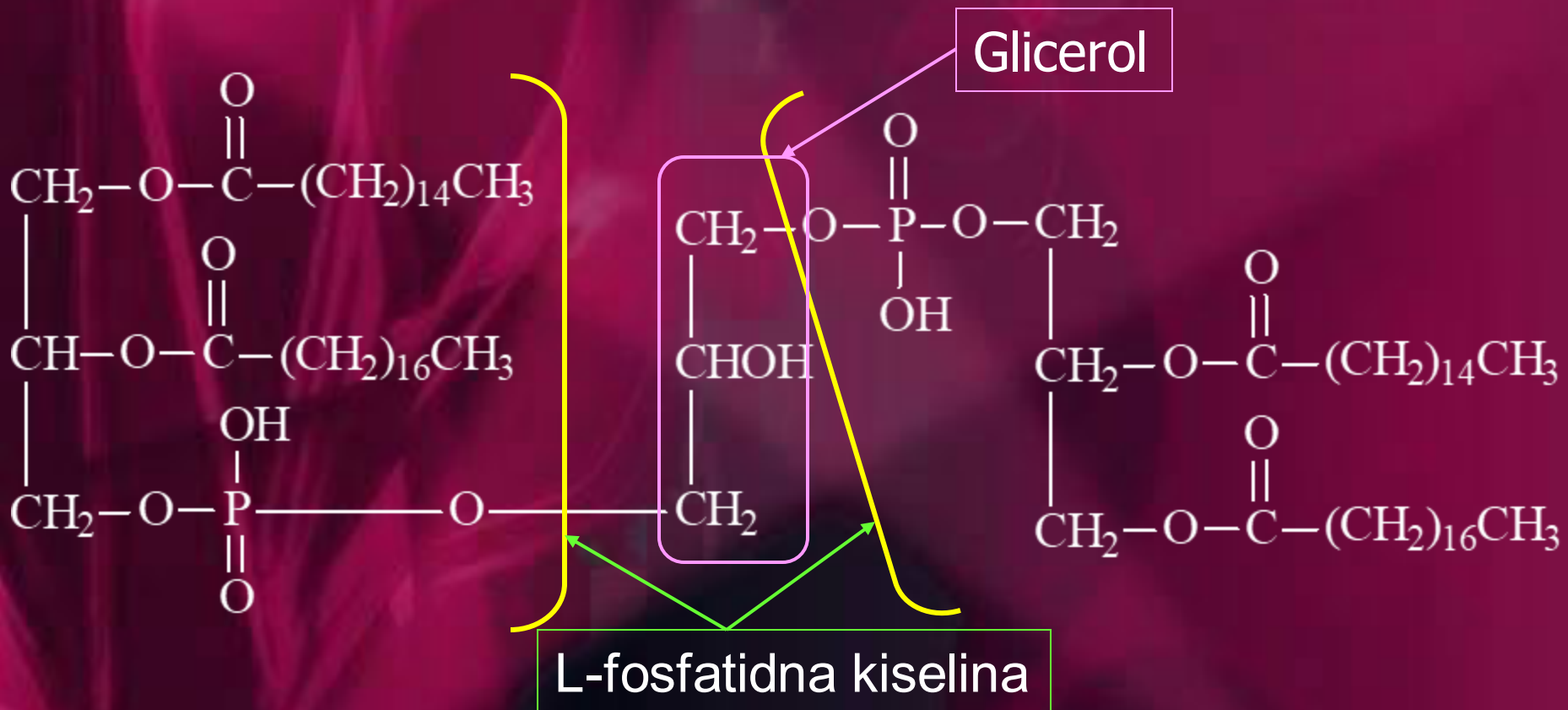
FOSFATIDILGLICEROLI

- Nalazi se u srčanom tkivu, biljkama i bakterijama.

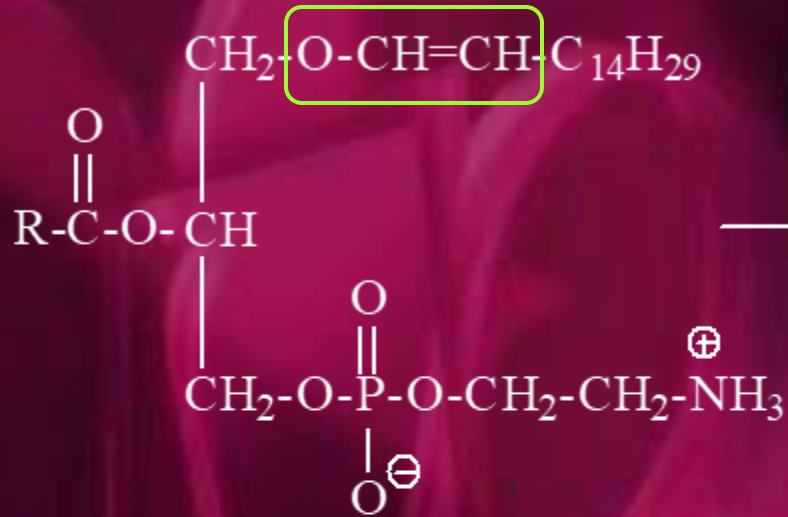


KARDIOLIPINI

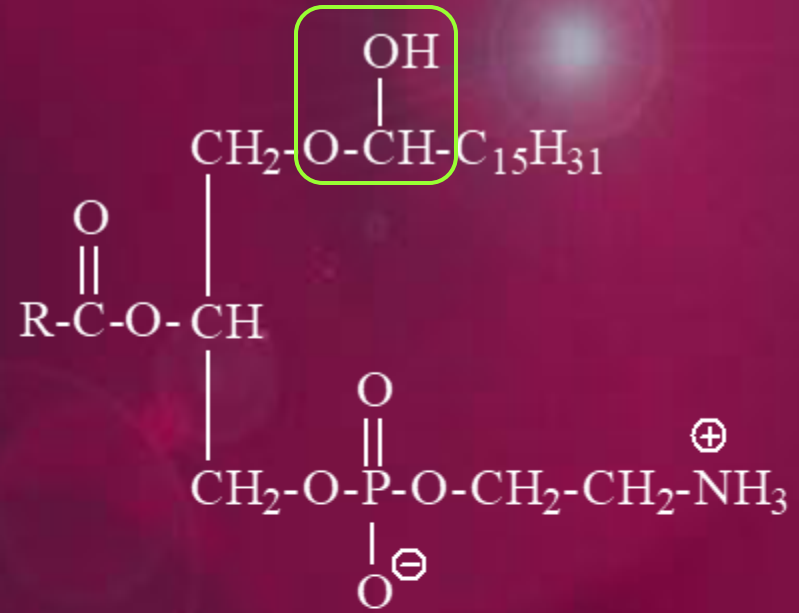
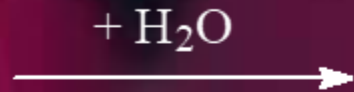
- Veživanjem 2 molekula fosfatidne kiseline preko ostatka glicerola nastaju – KARDIOLIPINI
- Nalaze se u membranama mitohondrija.



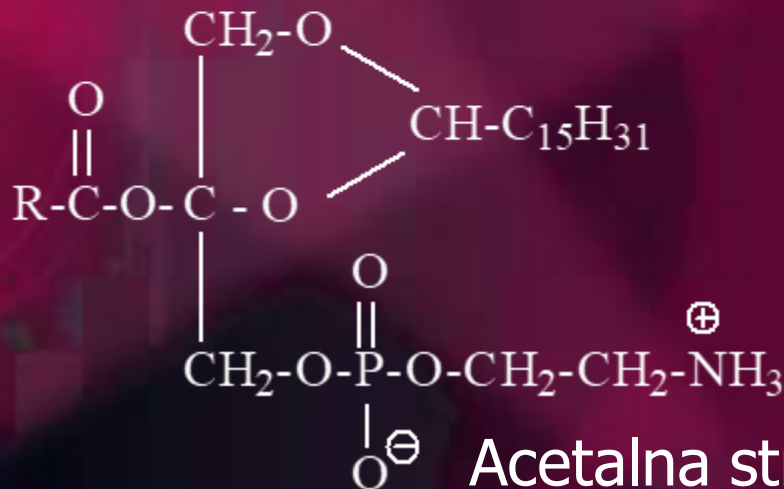
PLAZMALOGENI



Viniletorska struktura



Poluacetalna struktura



Acetalna struktura

OSOBINE FOSFOGLICERIDA

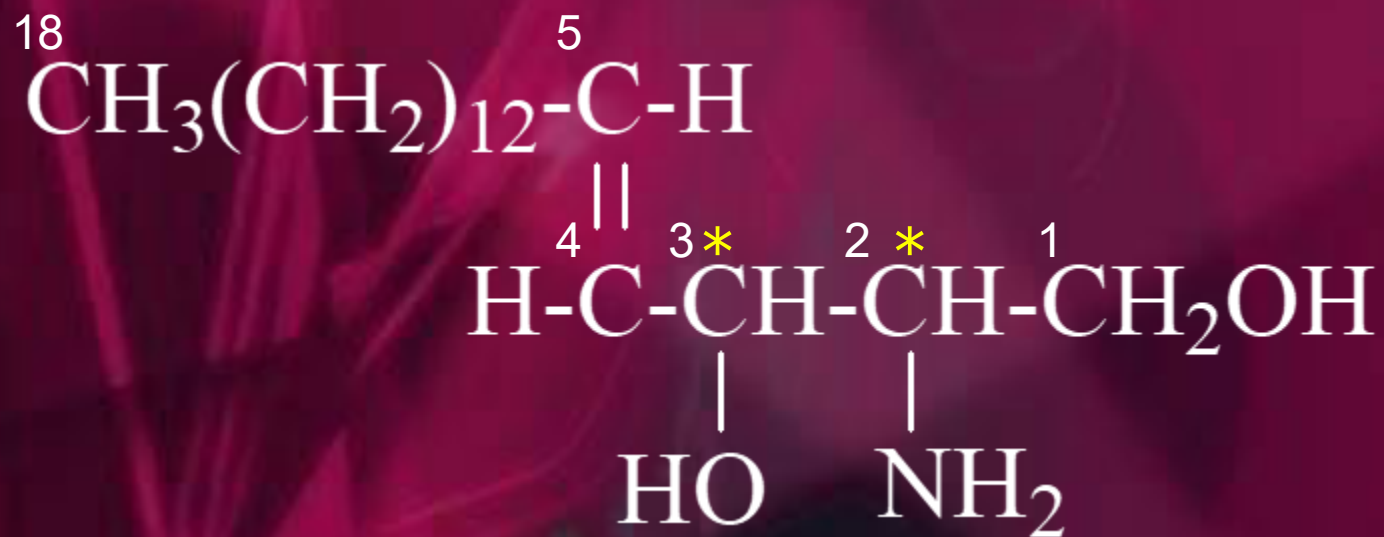
- Svi su bele supstance.
- Rastvaraju se u nepolarnim organskim rastvaračima
- **HEMIJSKE OSOBINE** – podležu hidrolizi
- U **baznoj sredini** sve estarske veze hidrolizuju osim one između glicerola i fosforne kiseline



- U **kiseloj sredini** hidrolizuju sve veze
- U **biološkim uslovima**, hidroliza se vrši dejstvom enzima fosfolipaze. Ima ih četiri (A, B, C i D) i svaka hidrolizuje određenu vezu.

STINGOLIPIDI

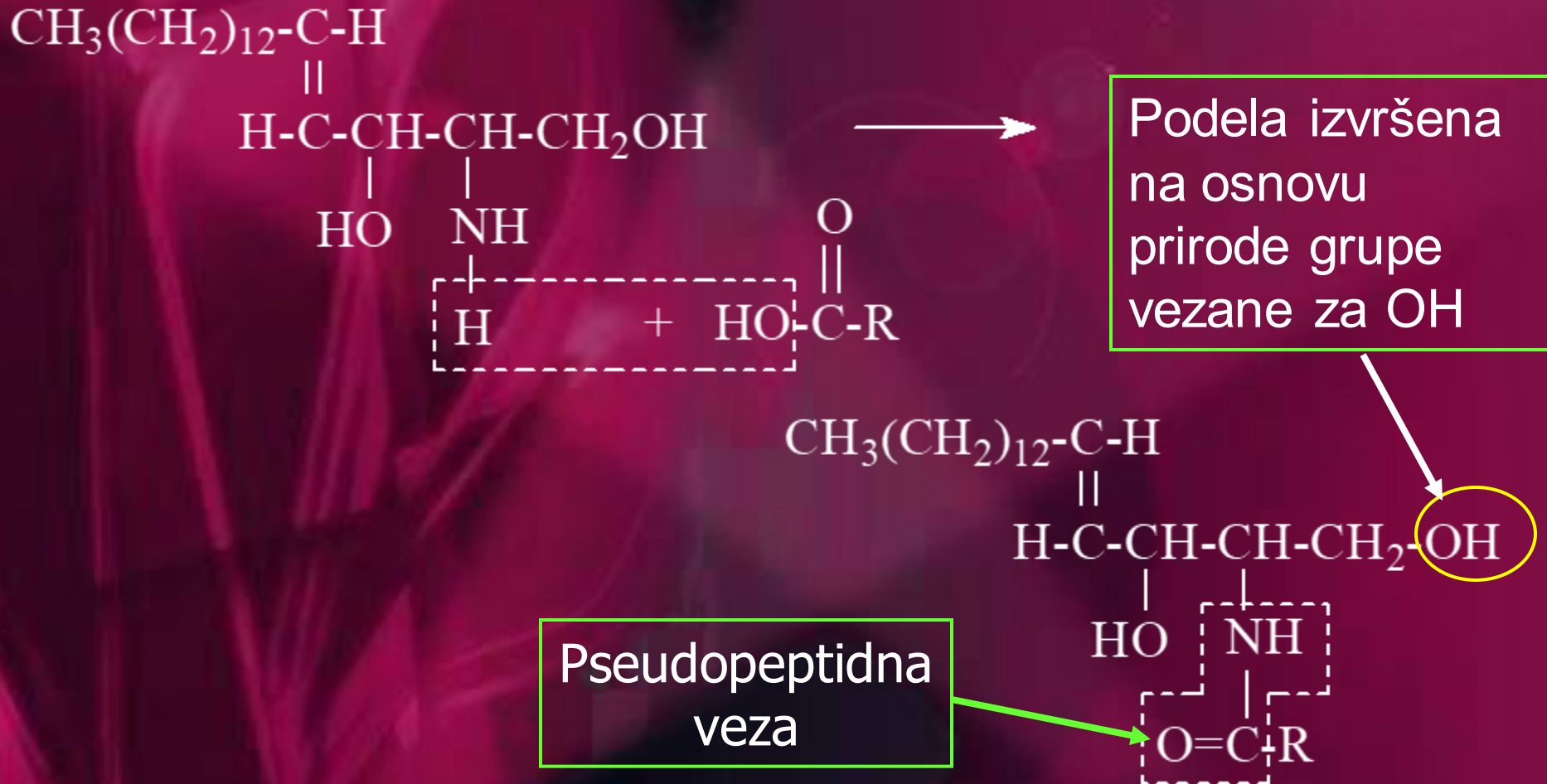
- Osnovna alkoholna komponenta je nezasićeni dvohidroksilni amino alkohol
- Ima dva asimetrična C-atoma, ali sfingol, kao i prirodni sfingolipidi imaju D-konfiguraciju.

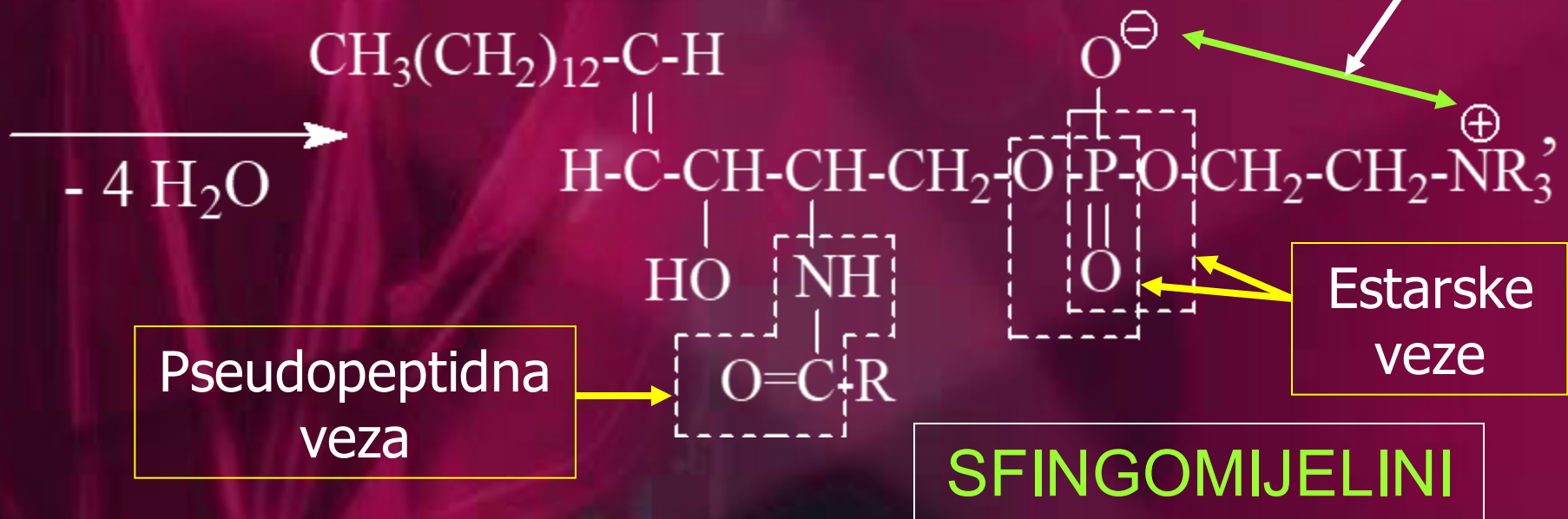
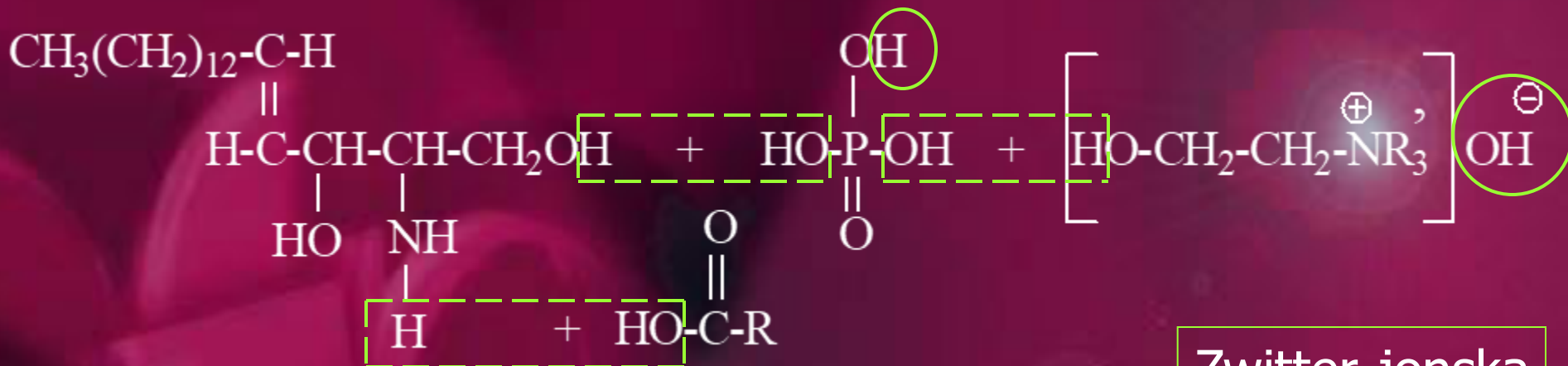


trans-2-aminooktadec-4-en-1,3-diol

Sfingol (sfingozin)

- Osnovnu komponentu svih sfingolipida čini **ceramid** koji nastaje acilovanjem amino grupe nekom masnom kiselinom





Zwitter-jonska veza

Estarske veze

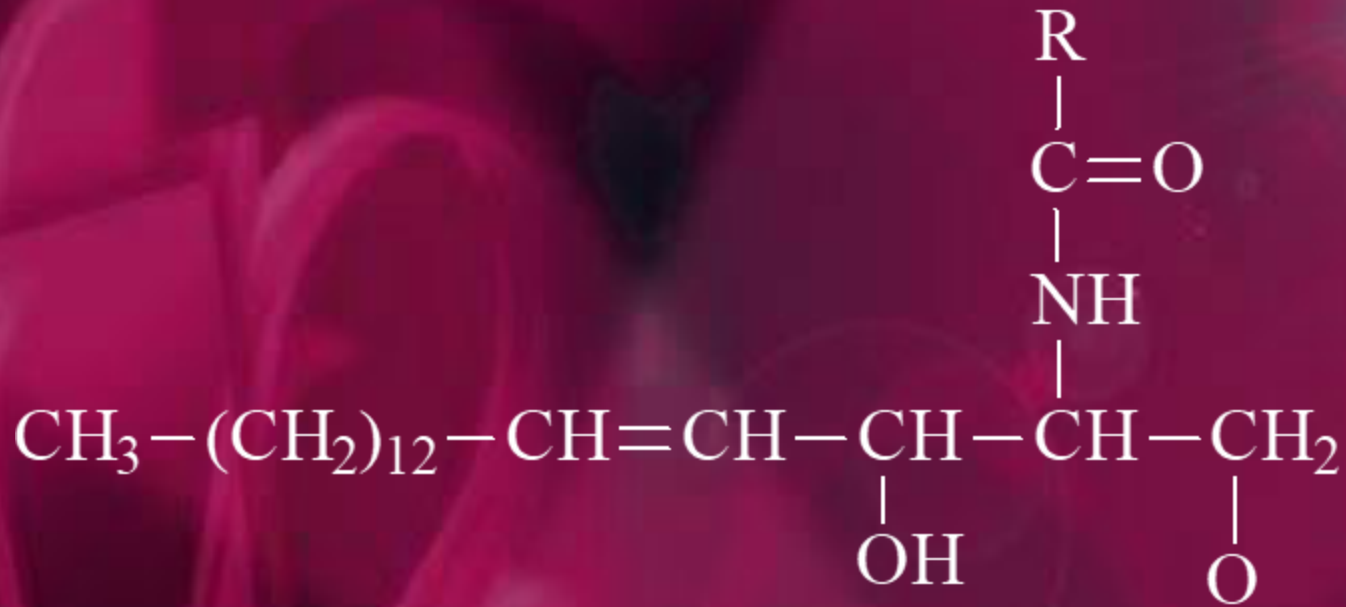
Pseudopeptidna veza

- R = CH₃(CH₂)₁₆- ili CH₃(CH₂)₂₂-
- R' = CH₃ ili H
- Nalaze se u membranama mijelinskih vlakana i nervnih ćelija

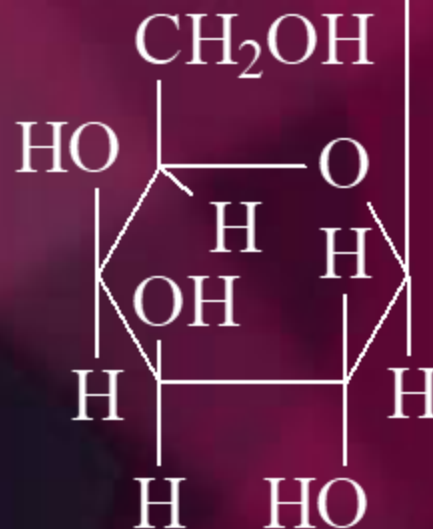
GLIKOLIPIDI

- Ne sadrže fosforu kiselinu i aminoalkohol, već je za primarnu OH grupu vezan neki šećer.
- **PODELA:**
 - Cerebrozidi
 - Sulfolipidi
 - Gangliozidi

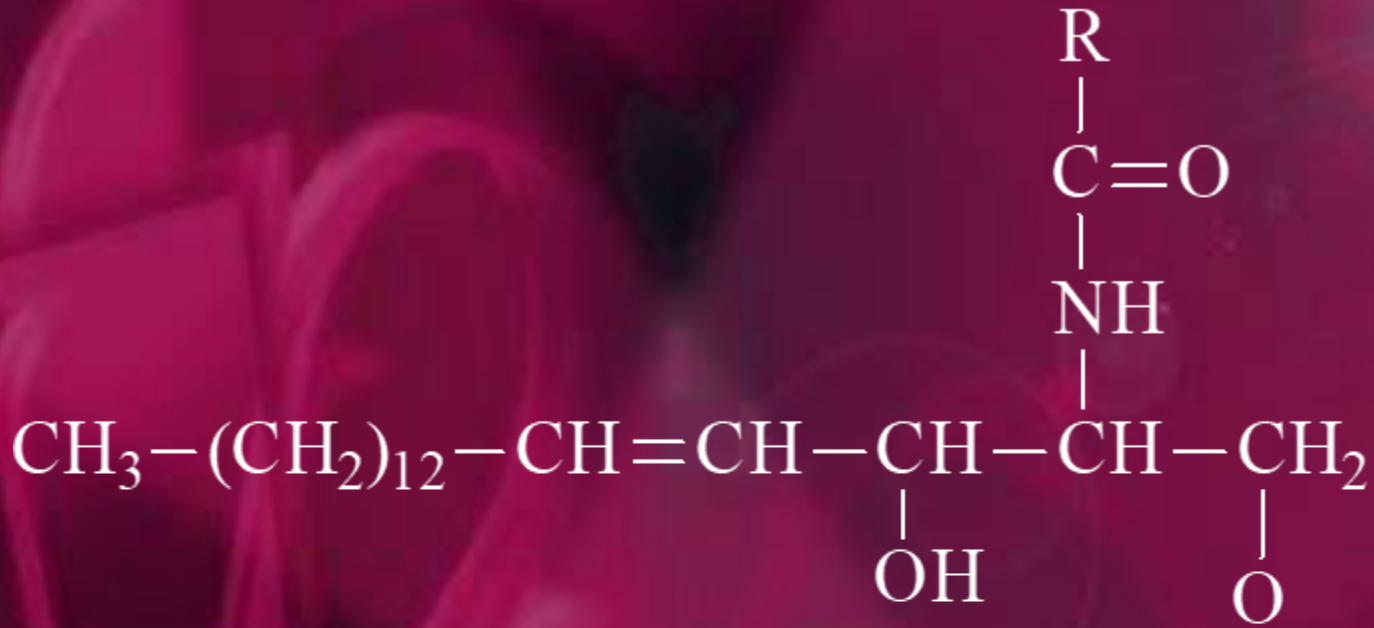
Cerebrozid = ceramid + β -D-galaktopiranoza



Ostatak β -D-galaktopiranoze

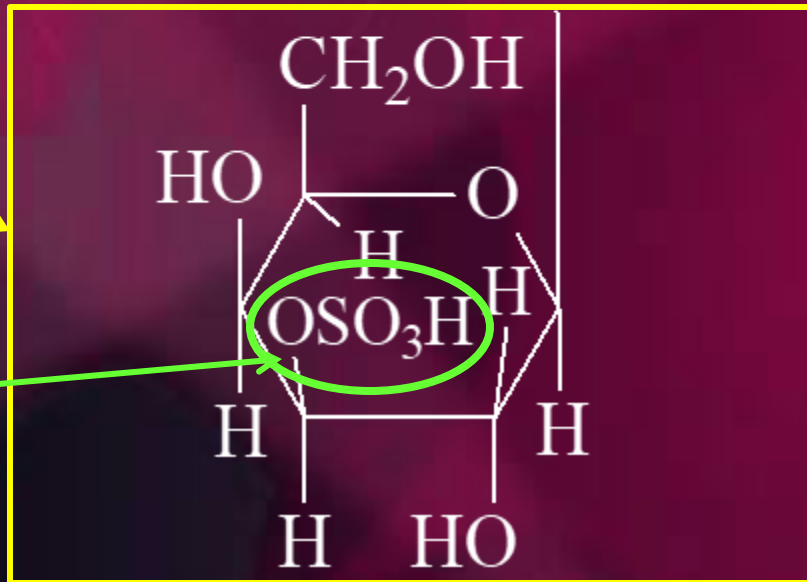


Sulfolipid = ceramid + β -D-galaktopiranoza + H_2SO_4



Ostatak β -D-galaktopiranoze

Ostatak sumporne kiseline



Ganglioziidi = siva moždana masa, membrane ćelija, nervni završeci

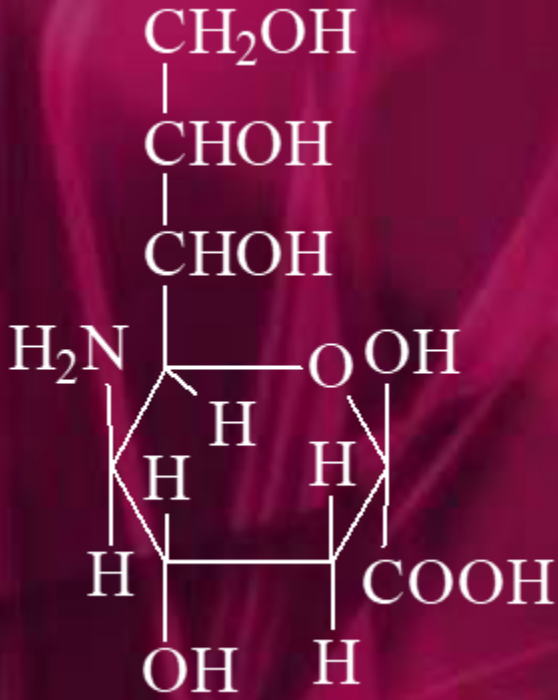
sfingozin - glukoza - galaktoza - N-acetilgalaktozamin - galaktoza

Amidna veza

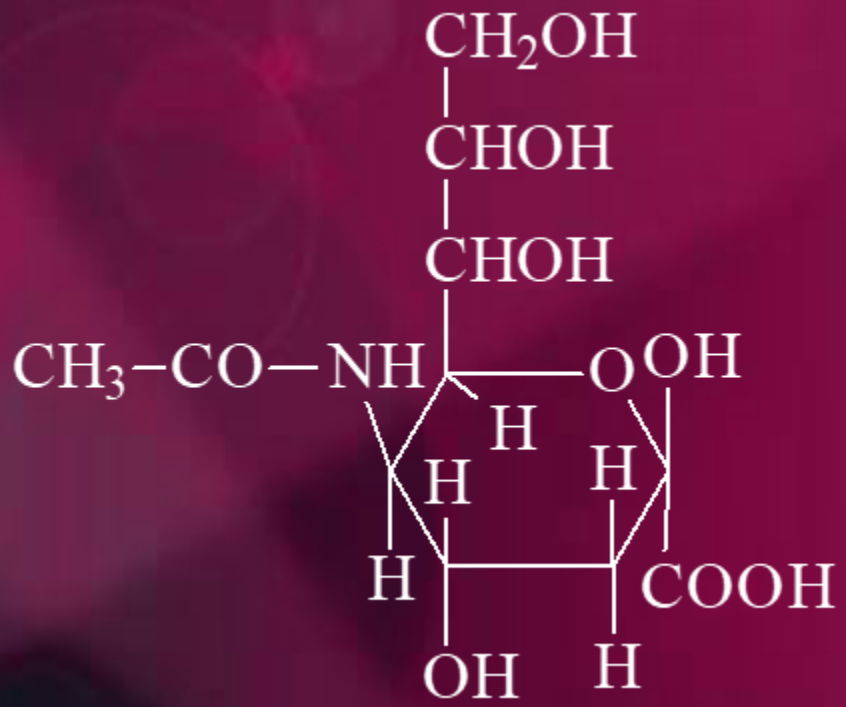
Masna
kiselina

Sijalinska
kiselina

Sijalinska
kiselina



Neuraminska kiselina



Sijalinska kiselina (N-acetil-
neuraminska kiselina)

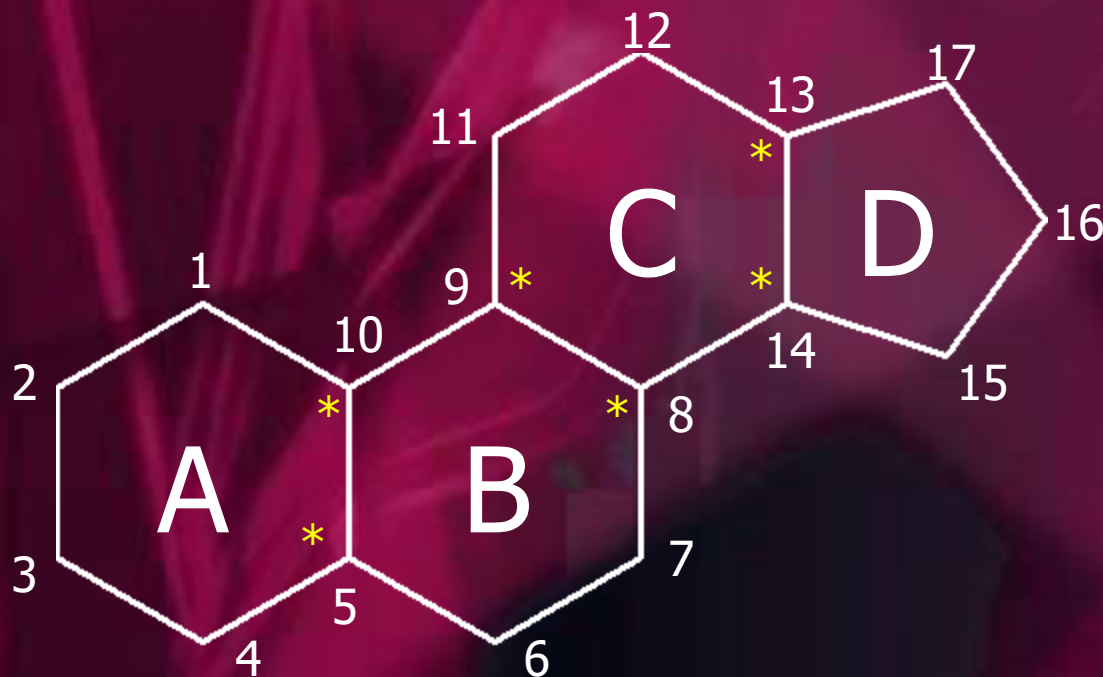
LIPOPROTEINI

- Kompleksi lipida i proteina u kojima oni nisu međusobno vezani kovalentnim vezama, već se celina drži vodoničnim i jonskim vezama i van der Wals-ovim silama.
- Nisu tačno definisana jedinjenja i mogu biti različitog sastava.
- **Podela:**
 - Lipoproteini vrlo male gustine (VLDL)
 - Lipoproteini male gustine (LDL)
 - Lipoproteini velike gustine (HDL)
- **Uloga:** transport krvlju lipida nerastvornih u vodi do odgovarajućih organa.

MEMASAPUNJIN LIPIDI

1. STEROIDI

- Heterogena grupa jedinjenja za koje je zajedničko da sadrže policiklični skelet – ciklopentanoperhidrofenantren
- Ubrajaju se u lipide zbog toga što ih prate u biološkim sistemima i što su nerastvorni u vodi, a rastvorni u slabo polarnim organskim rastvaračima.



6 asimetričnih
C-atoma; broj
izomera = 2^6

STRUKTURA STEROIDA

- Svi prirodni steroidi imaju metil-grupe u položajima 10 i 13
- U položaju 17 imaju alifatični niz (ugljovodonični ostatak sa nekom funkcionalnom grupom ili bez nje)
- U položaju 3 imaju neku kiseoničnu funkciju

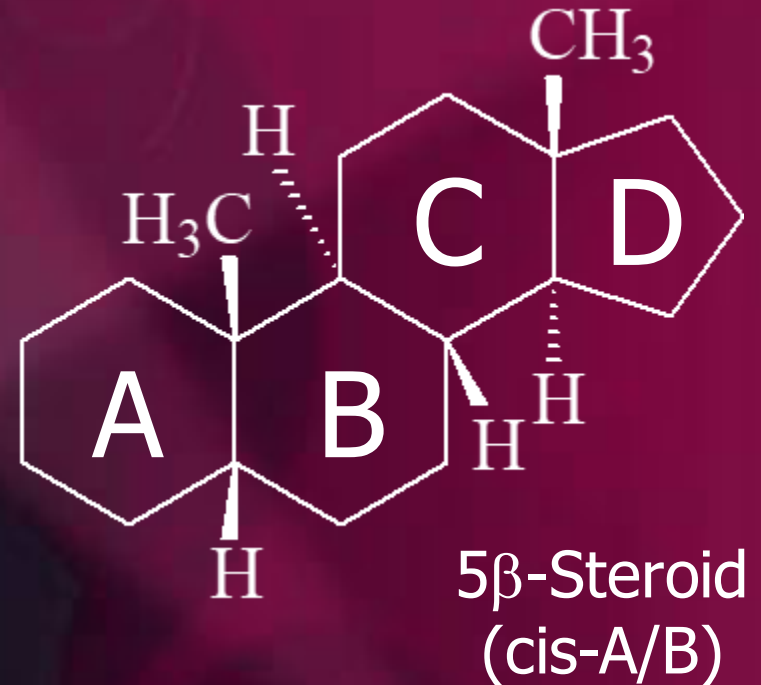
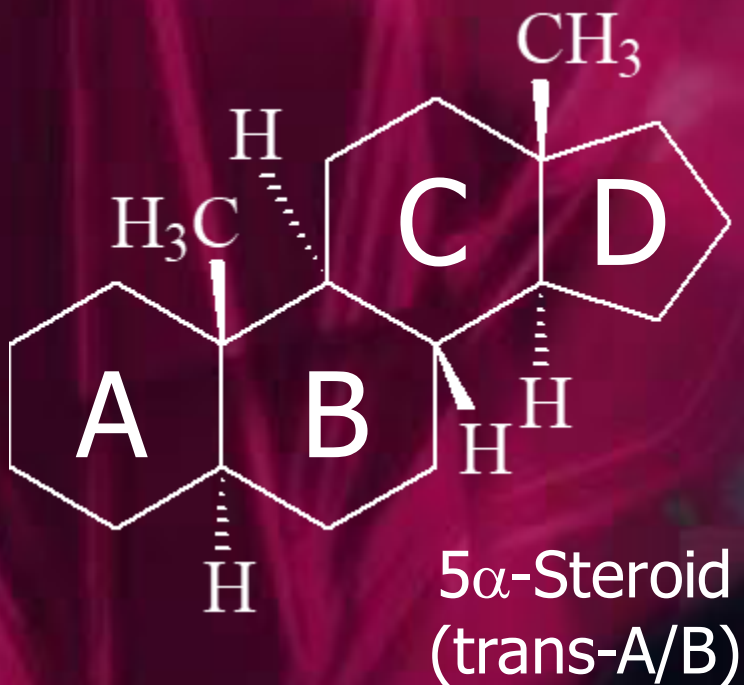


8 asimetričnih
C-atoma; broj
izomera = 2^8

R – alifatični supstituent

X - -OH, -OR ili $>C=O$

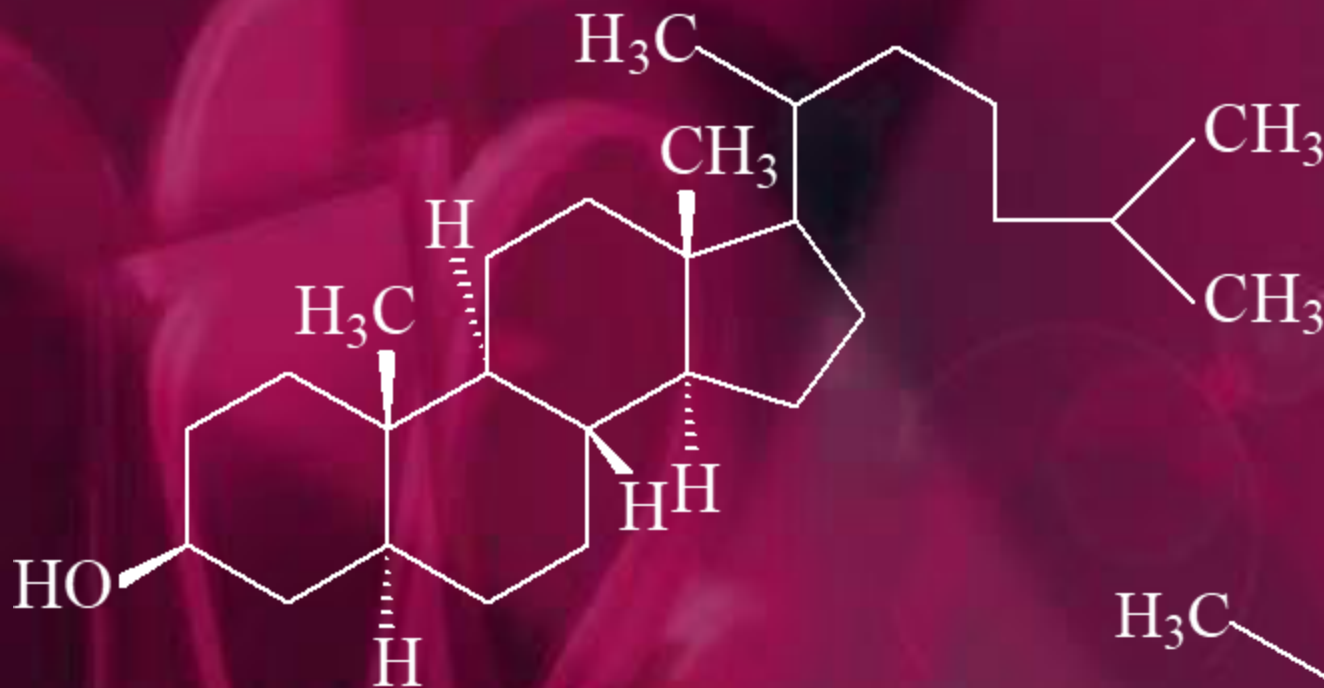
- Kod prirodnih steroida B i C su uvek, a C i D skoro uvek trans-kondenzovani.
- Prstenovi A i B mogu biti cis- i trans-kondenzovani – 5α - (trans-kondenzovani A i B) i 5β -serija (cis-kondenzovani A i B)



STEROLI

- Steroidni alkoholi ili steroli su jako zastupljeni u živom svetu, bilo slobodni, bilo u obliku estara.
- Podela:
 - Zoosteroli
 - Fitosteroli
 - Mikosteroli

STEROLI

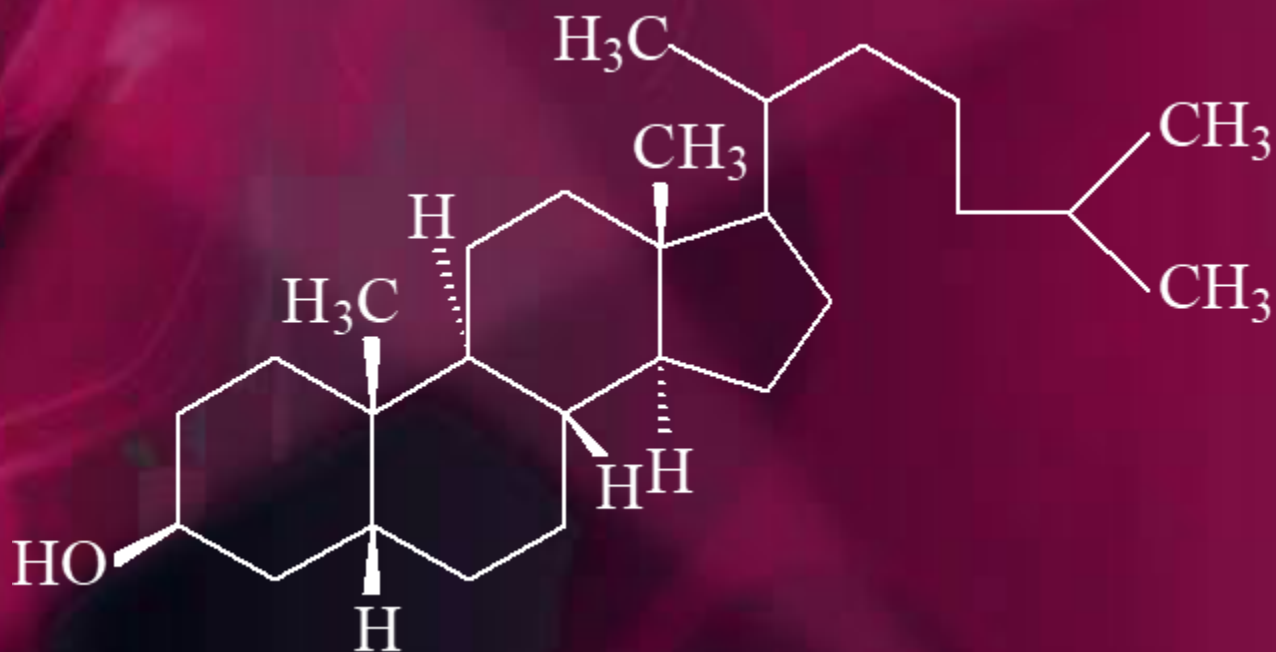


- **Holestanol**
(3 β -OH, 5 α -H)

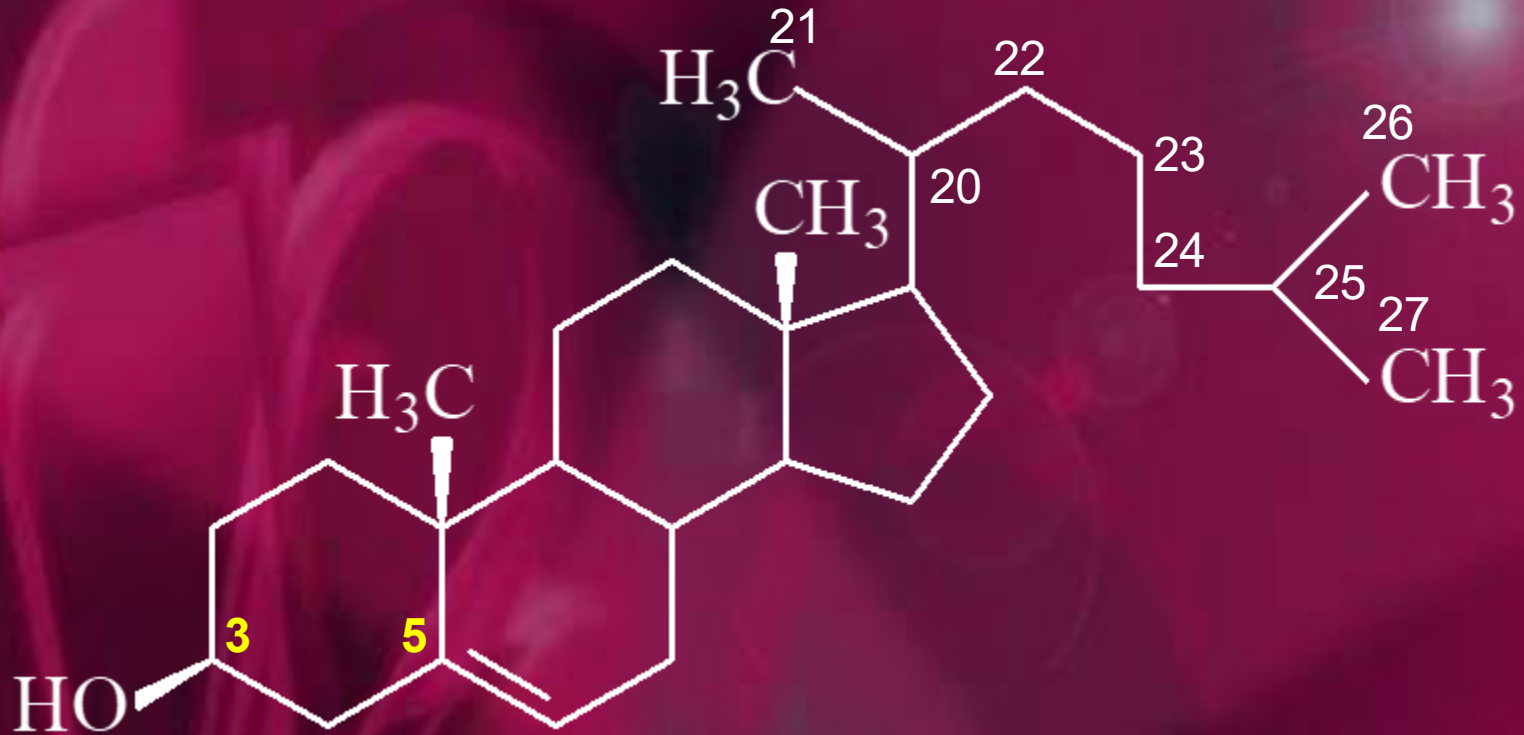
- Nađen u životinjskim ćelijama

- **Koprostanol**
(3 β -OH, 5 β -H)

- Stvara se u crevima

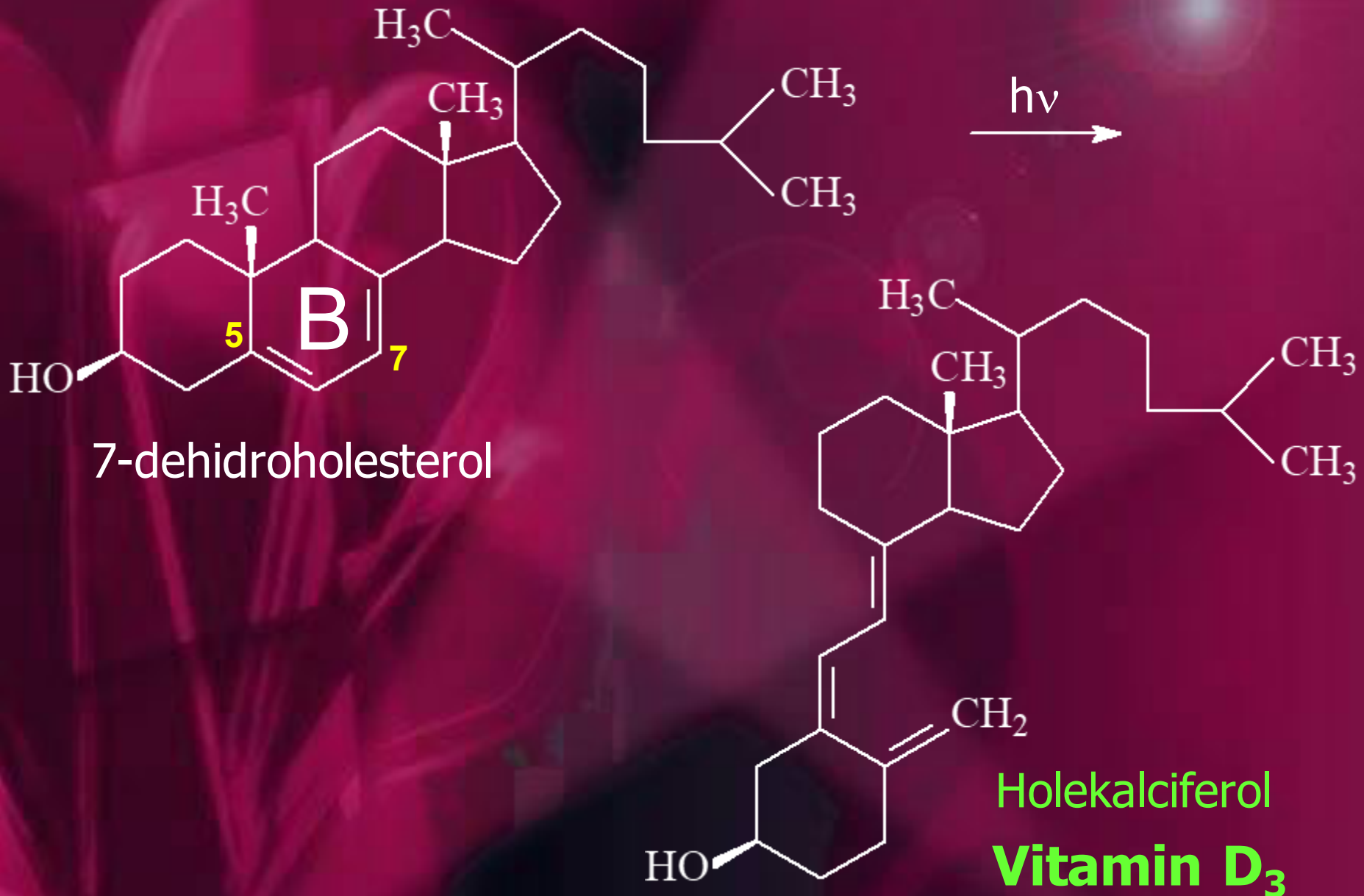


HOLESTEROL

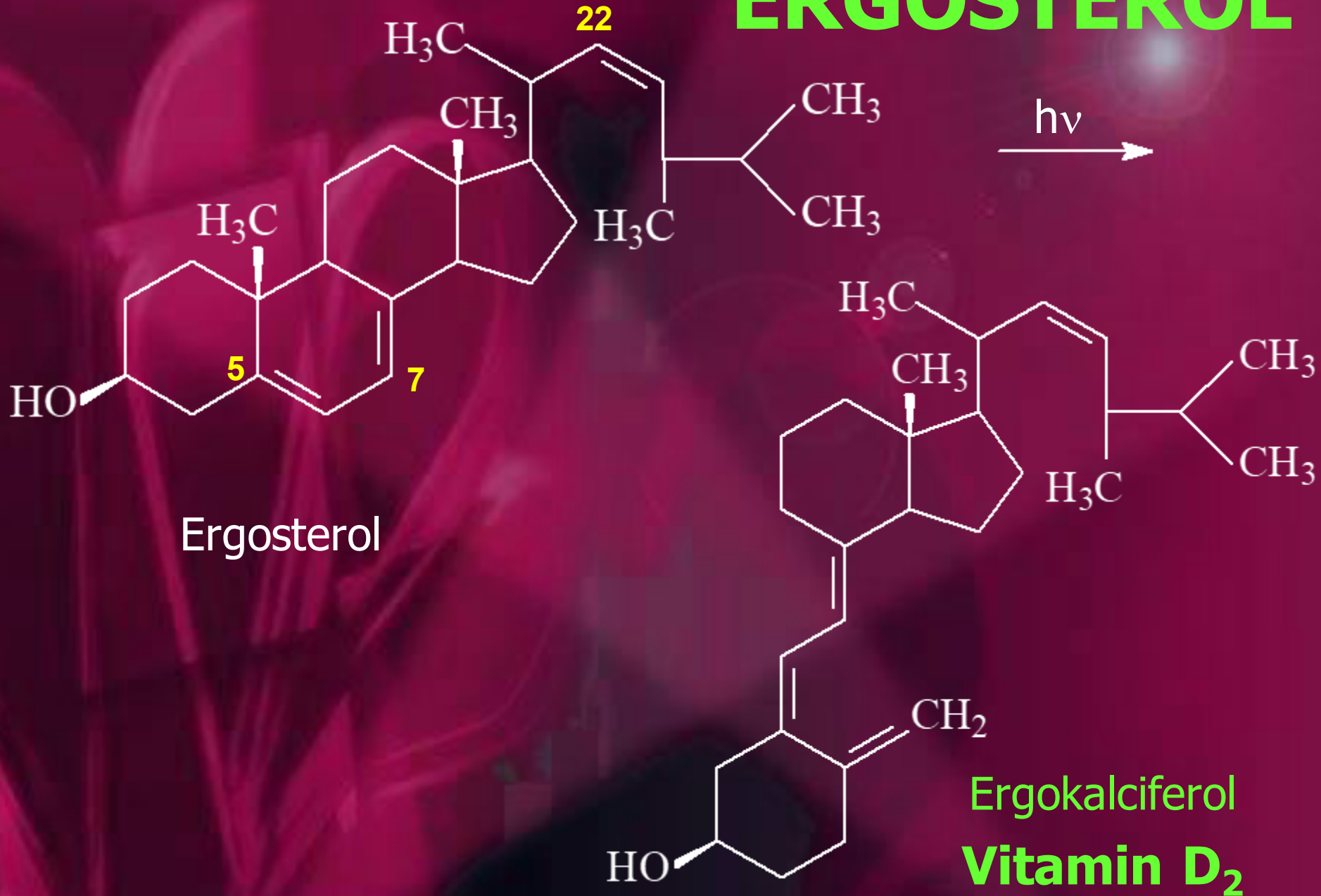


- Nađen u životinjskim ćelijama

7-DEHIDROKSIHOLESTEROL

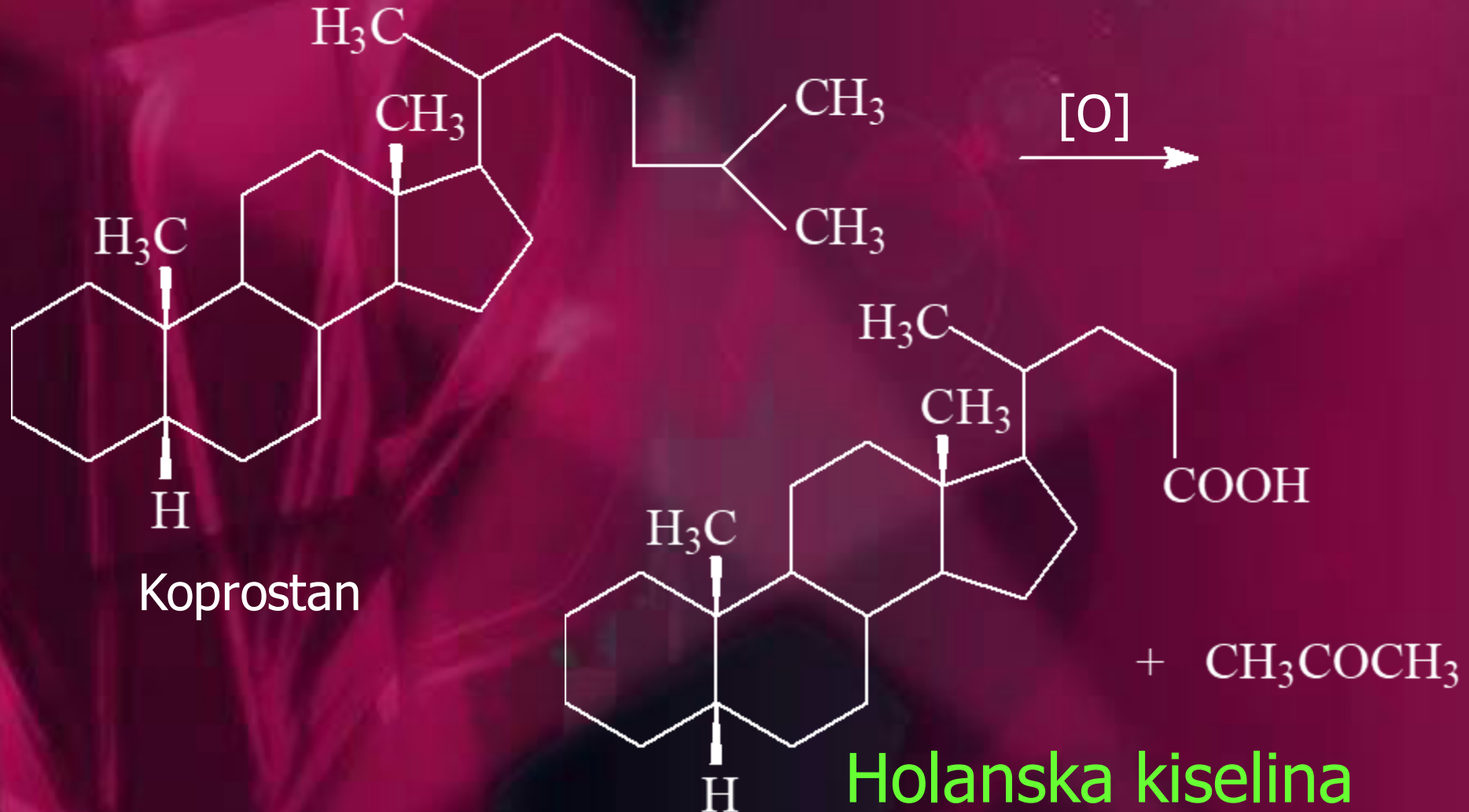


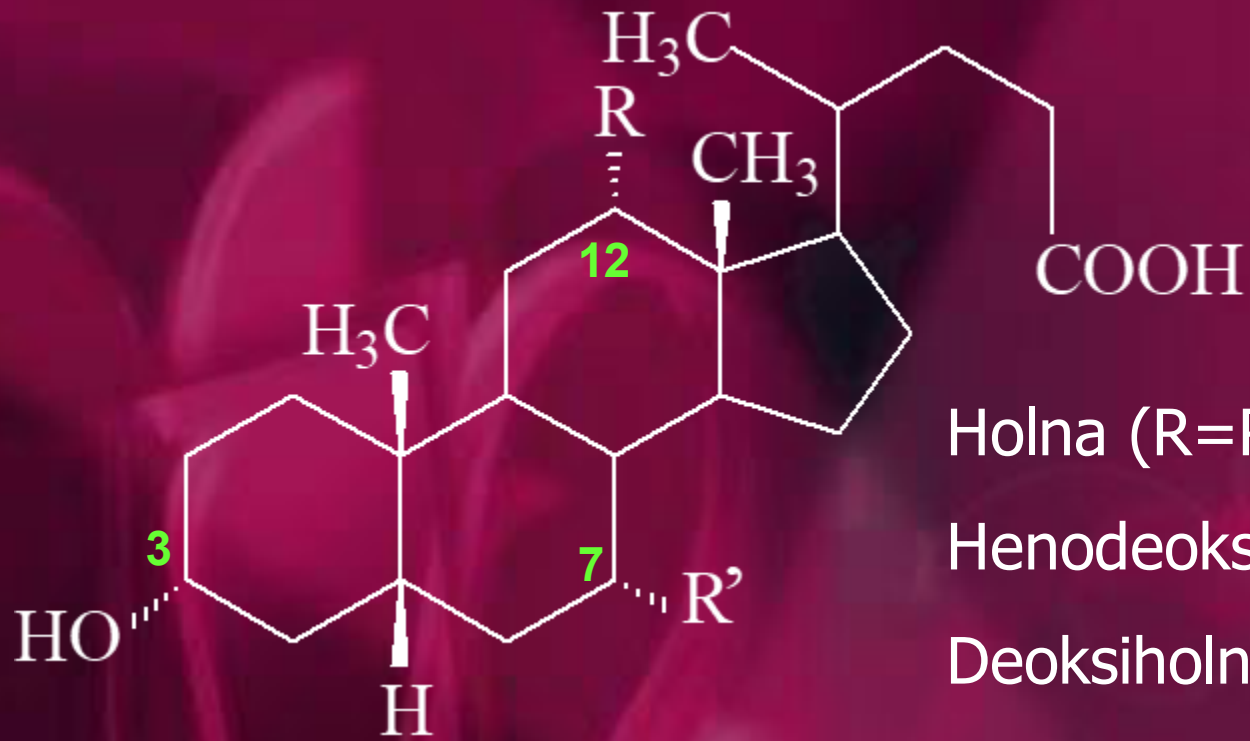
ERGOSTEROL



ŽUČNE KISELINE

- Prirodne žučne kiseline su hidroksi derivati holanske kiseline, koja nastaje oksidacijom koprostana.





Holna ($R=R'=OH$)

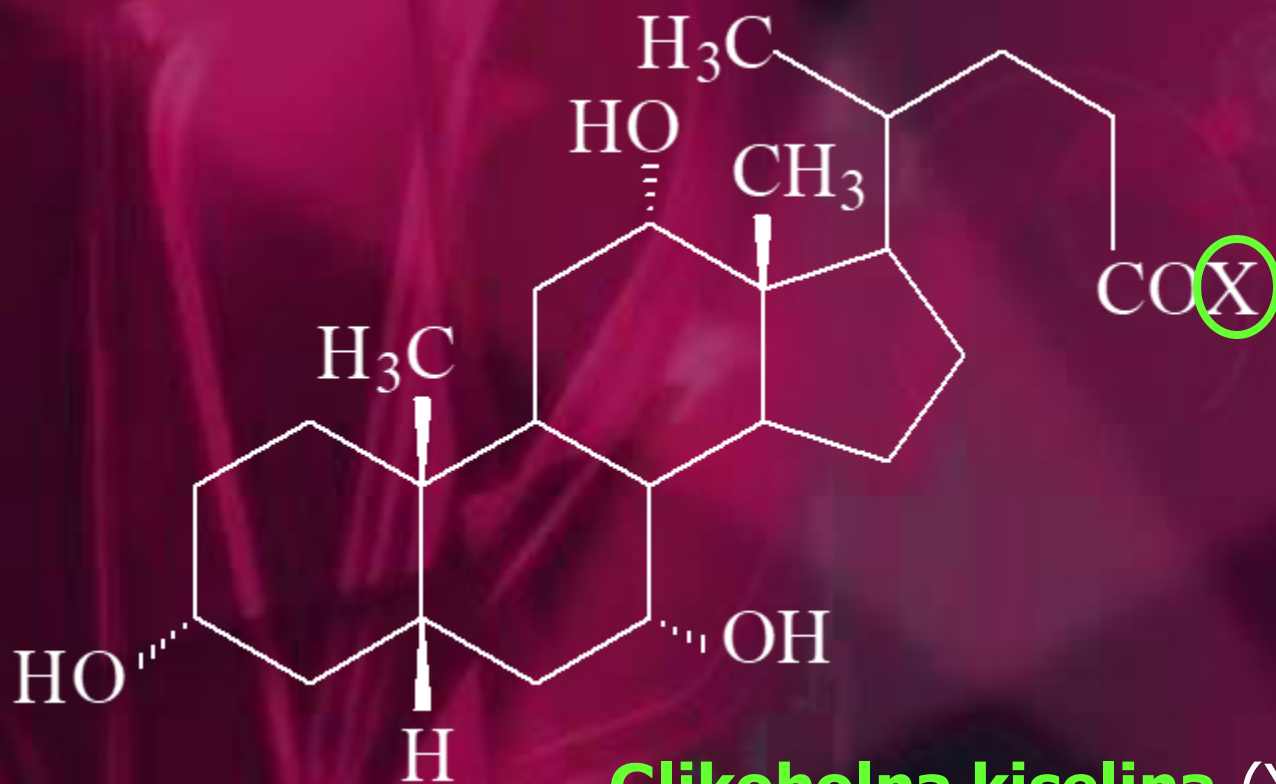
Henodeoksiholna ($R=H, R'=OH$)

Deoksiholna ($R=OH, R'=H$)

Litolna ($R=R'=H$)

- **Holna kiselina** – $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ - trihidroksiholanska kiselina
- **Henodeoksiholna** - $3\alpha, 7\alpha$ - dihidroksiholanska kiselina
- **Deoksiholna** - $3\alpha, 12\alpha$ - dihidroksiholanska kiselina
- **Litolna** - 3α - hidroksiholanska kiselina

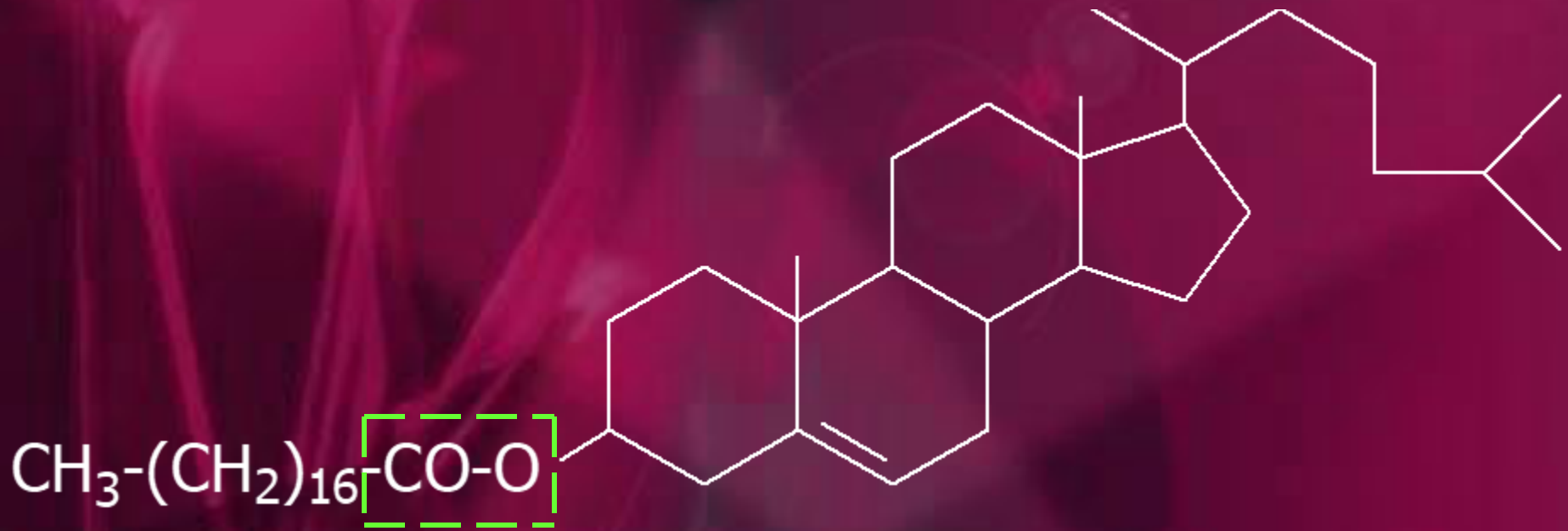
- U organizmu žučne kiseline nastaju u jetri iz holesterola i uglavnom se nalaze u obliku amida glicina i taurina.
- Najvažniji su derivati holne kiseline, poznati pod nazivom glikoholna, odnosno tauroholna kiselina.



Glikoholna kiselina (X=NHCH₂COOH)

Tauroholna kiselina (X=NHCH₂CH₂SO₃H)

STERIDI

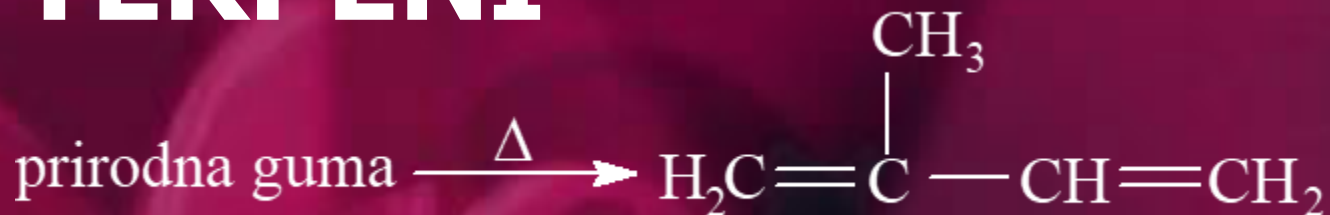


Holesteril-stearat

2. TERPENI

- Prirodni proizvodi koji se najčešće nalaze u biljkama
- Uljaste tečnosti, prijatnog mirisa, a retko su čvrste supstance.
- Po hemijskom sastavu su ugljovodonici ili njihovi funkcionalni derivati (alkoholi, aldehidi i ketoni) različitog stepena nezasićenosti.
- Rastvorni u mastima
- Češki hemičar Leopold Ružička je pokazao da se mnoge supstance pronađene u prirodi formiraju kombinovanjem po 5 ugljenikovih atoma i da su oni aranžirani po istom principu kao izopren (dobijen pirolizom prirodne gume).

TERPENI



ili



2-metil-1,3-butadien
izopren (C_5H_8)

- U molekulu terpena izoprenske jedinice se povezuju po principu "glava - rep" i to je tzv. izoprensko pravilo.

Dodatna veza



PODELA TERPENA

- Prema strukturi ugljeničnog niza dele se na alifatične i ciklične.
- Prema broju izoprenskih jedinica:

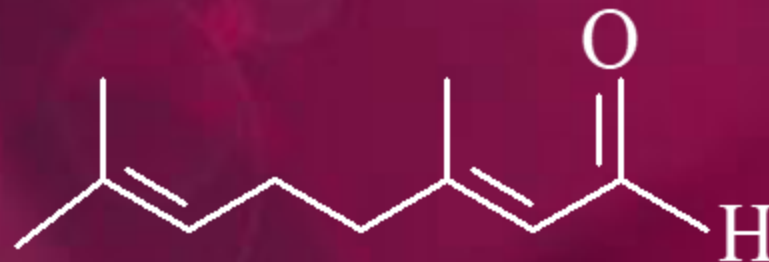
Broj izoprenskih jedinica	Broj C-atoma (formula)	Klasa terpena
1	5 (C ₅ H ₈)	hemiterpeni
2	10 (C ₁₀ H ₁₆)	monoterpeni
3	15 (C ₁₅ H ₂₄)	seskviterpeni
4	20 (C ₂₀ H ₃₂)	diterpeni
5	25 (C ₂₅ H ₄₀)	sesterpeni
6	30 (C ₃₀ H ₄₈)	triterpeni
8	40 (C ₄₀ H ₆₄)	tetraterpeni

MONOTERPENI

- Mircen – alifatični monoterpen, sastavljen iz dve izoprenske jedinice, formule $C_{10}H_{16}$.
- Iz njega se izvode alkoholi geraniol i citronelol i aldehid citral.

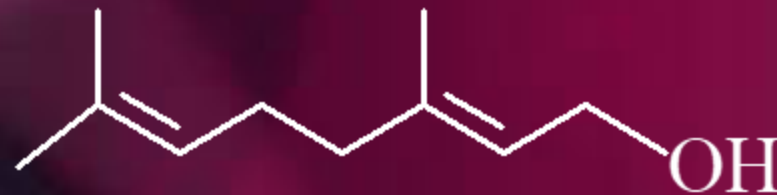


Mircen

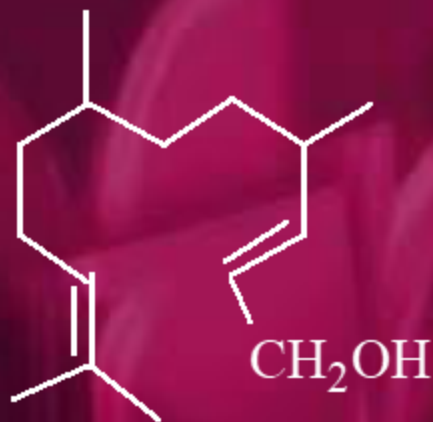


Citral

- Geraniol –tečna supstanca žute boje, prijatnog mirisa, nalazi se u ruži i drugom cveću. Upotrebljava se u industriji kao dodatak parfimerijskim proizvodima.

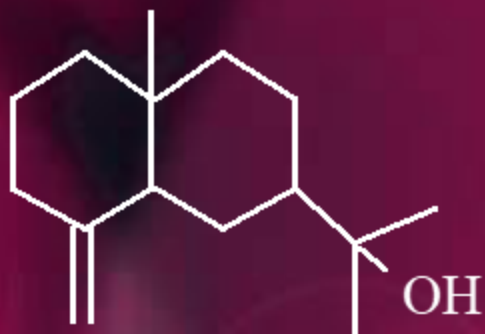


SESKVITERPENI



CH₂OH

Farnesol

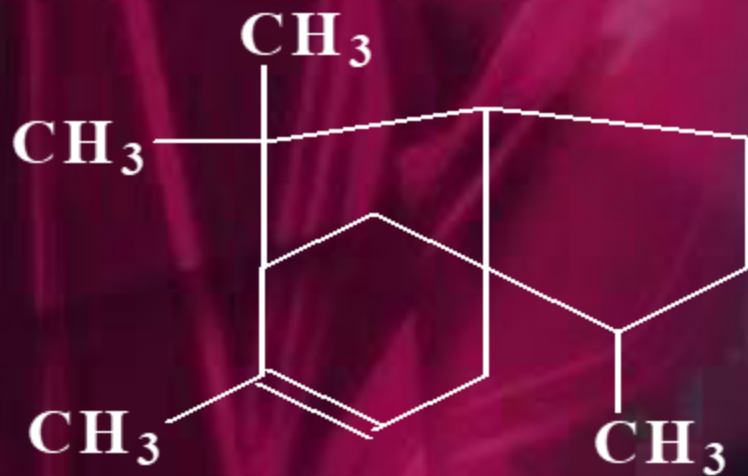


OH

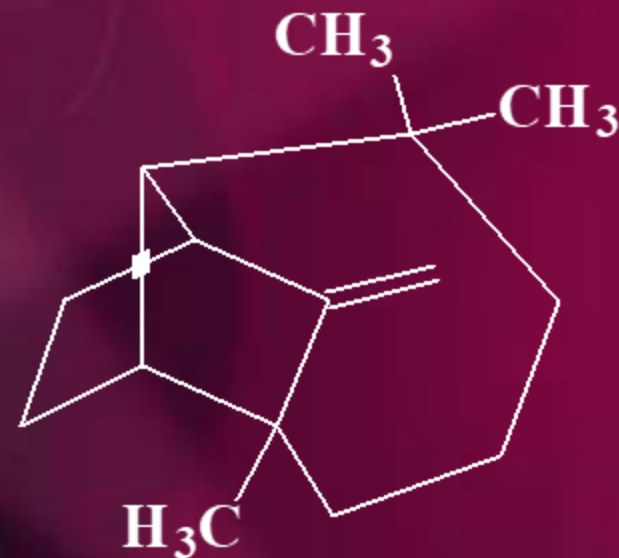
Eudezmol



Bulgaren



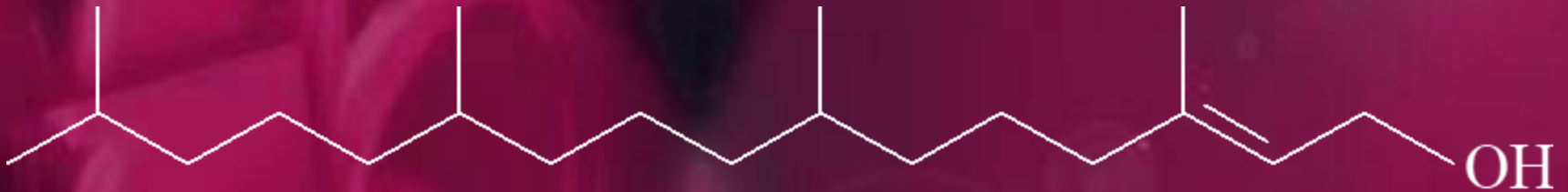
Kedren



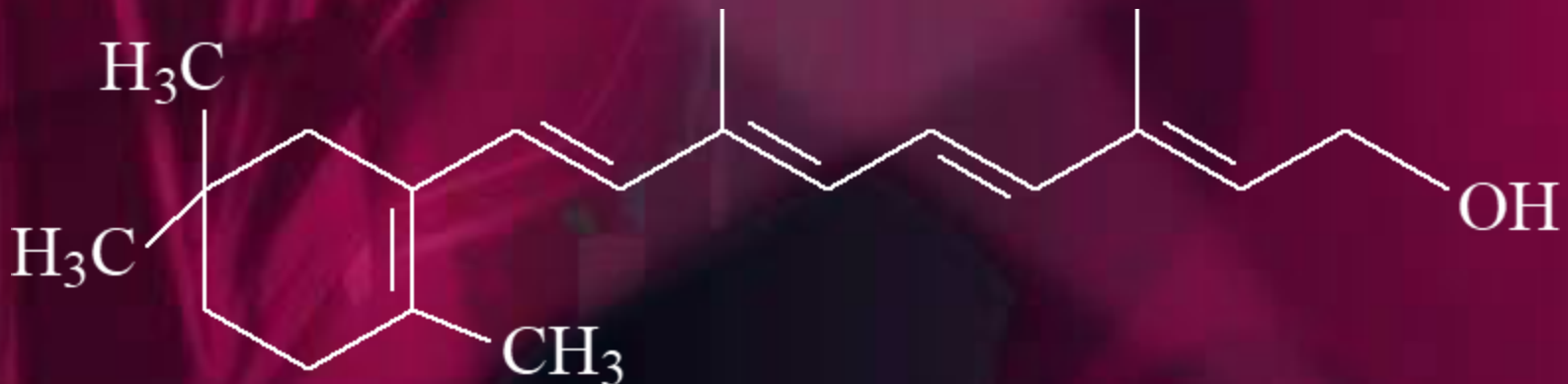
Longifolen

DITERPENI

- **Fitol** – nezasićeni alkohol, izolovan je iz biološkog materijala.

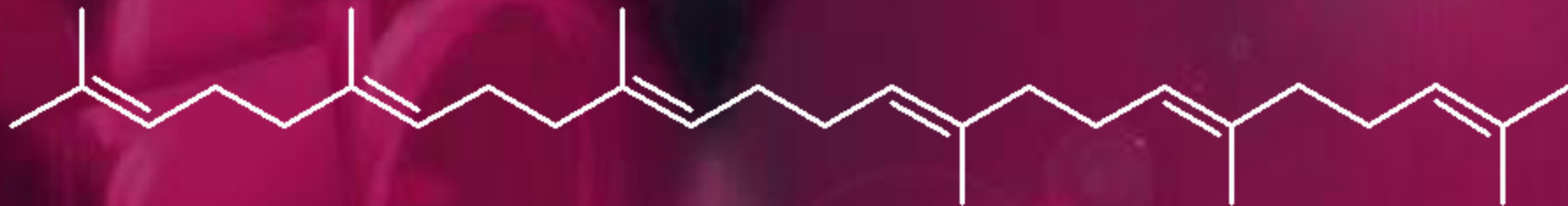


- **Vitamin A (retinol)** – naziva se i vitamin rasta. Igra veliku ulogu u funkciji vida. Nedostatak vitamina A izaziva oboljenja rožnjače.
- Žuta, kristalna supstanca koja se rastvara u uljima
- Nalazi se u hrani, a najviše ga ima u ribljem ulju.



TRITERPENI

- Skvalen – međuproizvod u biosintezi holesterola.

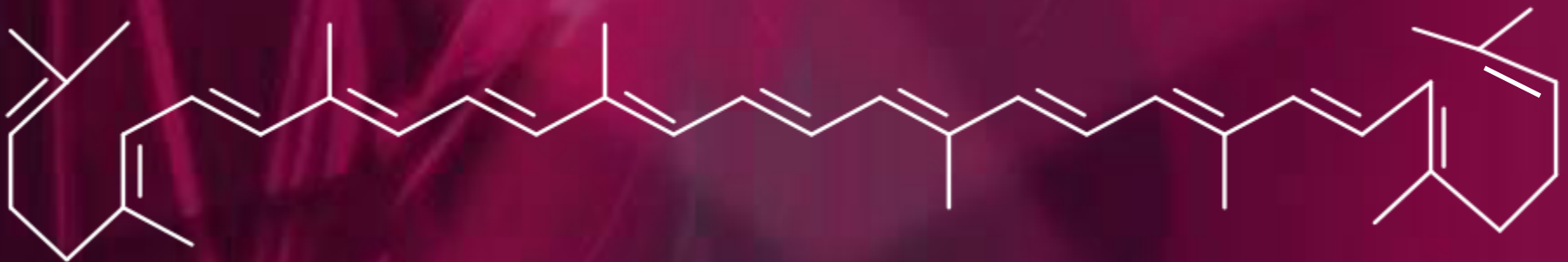


TETRATERPENI

- Karotenoidi – rastvorljivi u mastima i njihovim rastvaračima, nisu rastvorljivi u vodi. Uglavnom se nalaze u biljkama.
- Čine narandžasto-žutu boju u pojedinim biljkama i zbog toga se zovu biljnim pigmentima. Boja potiče od njihove hemijske strukture, koju čini ugljovodonični niz sa većim brojem uglavnom konjugovanih dvostrukih veza.
- Usvom molekulu mogu imati i alkoholnu funkciju na kraju niza.

TETRATERPENI

- **Likopen** – karotenoid čiji je nezasićeni ugljovodonični niz sa konjugovanim dvostrukim vezama sastavljen od osam linearno vezanih izoprenskih jedinica.
- Od njega potiče karakteristična boja zrelog paradajza i šipka.



TETRATERPENI

- **Karoten** - daje žuto-narandžastu boju prirodnim proizvodima (mrkvi). Najpoznatiji su α -, β - i γ -izomer. Na krajevima sadrže cikloheksanske prstenove formirane od četiri izoprenske jedinice.



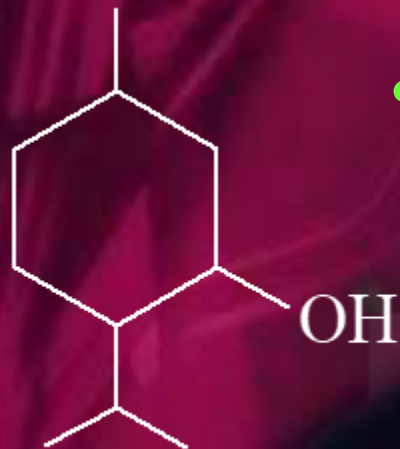
- β -karoten se razlikuje od α -izomera samo po položaju dvostruke veze u cikloheksanskom prstenu, dok γ -karoten ima samo na jednom kraju cikloheksanski prsten
- Karotenoidi u sastavu hrane igraju veoma važnu ulogu, a posebno su značajni za sintezu vitamina A, zbog čega se nazivaju provitaminom A.

CIKLIČNI MONOTERPENI

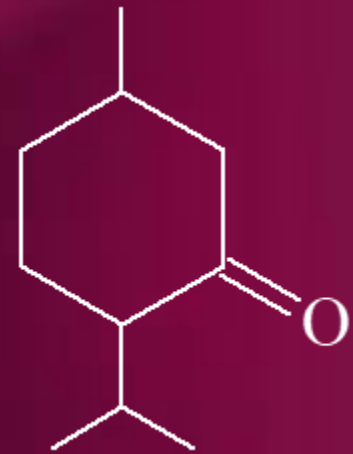
- Supstituisani ciklični ugljovodonici ili njihovi funkcionalni derivati
- Mogu biti monociklični i biciklični
- **Monociklični monoterpene** se izvode iz mentana.



- **Limonen** – nalazi se u etarskom ulju limuna, narandže i dr.



- **Mentol** – nalazi se u etarskom ulju nane; koristi se u medicini, prehrambenoj industriji i kozmetici.



Menton

CIKLIČNI MONOTERPENI

- *Biciklični monoterpeni* su derivati zasićenih ugljovodonika pinana i kamfana.



Pinan



Kamfan

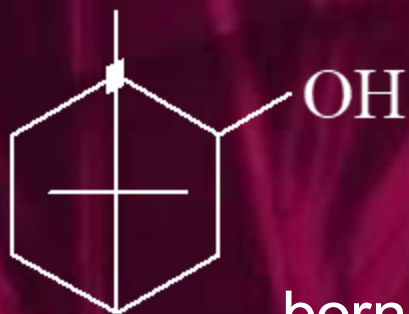
- Iz pinana se izvode α - i β -pinen, koji u svom bicikličnom molekulu imaju dvostruku vezu



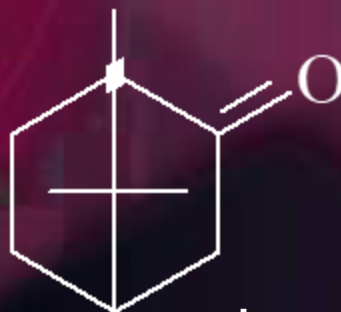
α -pinen



β -pinen



borneol



kamfor