

LIPIDY

Dnešní chemie se bude věnovat velké skupině biologicky aktivních látek — **lipidům**. V průběhu studia se společně pokusíme hledat odpovědi na otázky jako třeba:

- *Jsou tuky opravdu tak zlé, jak nám říkají? Měl jsem ke snídani chleba s máslem. Čeká mě snad proto **obezita nebo rovnou infarkt**?*
- *Proč nás **reklamy** doslova bombardují tím, ať jíme **Omega 3** mastné kyseliny? A proč vlastně zrovna omega 3, **proč ne třeba omega 2**?*
- *Na co musí dávat pozor **vegetariáni**?*
- *Jak **aspirin snižuje teplotu**, když se nachladíme?*

Připraveni? **Jdeme na to!** Pokud jste právě přišli z venku, nezapomeňte si pořádně umýt ruce mýdlem a vodou. Mimochodem...

- *Je rozdíl, když si myjeme ruce „jen“ mýdlem a vodou, **nebo je nezbytná i desinfekce**?*

Vše se dozvíte v dnešní chemii! 😊

Pod pojmem **kyselina** si většina z nás asi představí nějakou kapalinu, která rozežírá kůži, laboratorní plášť a [v některých případech i gumové rukavice](#). Jsou ale i kyseliny méně nebezpečné, jako například kyselina octová (zkratka „AcOH“), jejíž 8% roztok běžně používáme v kuchyni a ještě se snad nikdy nestalo, že by kuchyňský ocet někomu rozežral laboratorní plášť nebo gumovou rukavici (ruku na srdce: kdo z vás taky do kuchyně chodí v gumových rukavicích, že... 😊).

Nakreslete racionální vzorec kyseliny octové (AcOH):

Prodloužením AcOH o jeden uhlík (přesněji o jednu methylovou skupinu) dostáváme kyselinu propionovou ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$), prodloužením o další uhlík pak získáme kyselinu máselnou ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$) atd.

My ale dnes nehodláme troškařit a tu kyselinu octovou si prodloužíme rovnou o 14 uhlíků — **zkuste si to:**

Pokud jste řetězec nakreslili správně ([kontrola zde](#) nebo také [zde](#)), získali jste **KYSELINU PALMITOVOU**, která už ale skoro vůbec není kyselá (zopakujte si z organiky, co nám říká kladný [indukční efekt](#) dlouhého uhlíkového řetězce). Ba co víc, **kyselina palmitová je za pokojové teploty pevná látka vlastnostmi připomínající vosk!**

Látky podobné struktury jako je kyselina palmitová se nazývají **VYŠŠÍ MASTNÉ KYSELINY** (na omak jsou skutečně mastné) a teď se u nich na chvíli zastavíme...

Najděte si na internetu struktury dalších vyšších mastných kyselin a zakreslete si je:

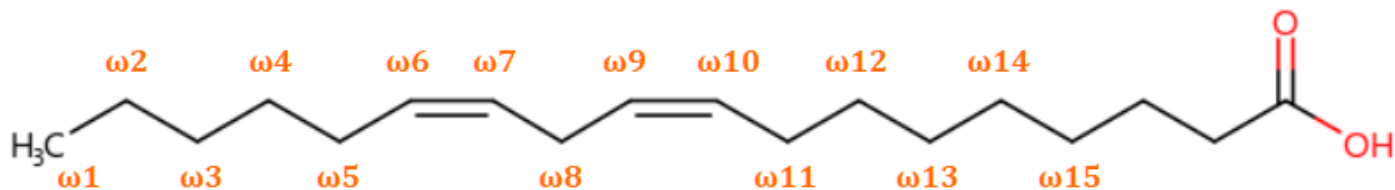
- kyselina stearová:

 - kyselina olejová:

 - kyselina arachidonová:

Jak vidíte, mezi vyšší mastné kyseliny (zkratka „VMK“) patří i látky s dvojnými vazbami. To, kde přesně se dvojná vazba v řetězci nachází, je často označováno pomocí **řeckého písmene ω** (omega) **a čísla od konce řetězce** (ω je poslední písmeno řecké abecedy).

Příklad — na obrázku vidíte další z VMK, kyselinu linolovou. Kyselina linolová je $\omega 6$, $\omega 9$.



Zkuste si stejným způsobem určit polohu dvojných vazeb u kyseliny olejové a arachidonové, které jste si dříve zakreslili.

[řešení pod čarou]

Některé nenasycené mastné kyseliny (hlavně ze skupiny $\omega 3$ a $\omega 6$) jsou pro člověka **esenciální** — **tedy aby náš organismus správně fungoval, musíme je získávat z potravy**. Zdrojem těchto mastných kyselin jsou především ryby, ale také třeba ořechy.

V našich zeměpisných šířkách ovšem není konzumace ryb a ořechů tak častá, což se stává živnou půdou pro výrobce nejrůznějších potravinových doplňků, které se vám pak snaží nabízet ve svých reklamách za nemalý peníz. (Jezte dostatek ryb a ořechů, vyjde vás to levněji. 😊)

Obecně platí zásada, že čím více dvojných vazeb daná VMK má, tím spíše bude „téct“. Jako příklad si zde uvedme dvě (také mastné) potraviny, které znáte z kuchyně:

- **sádlo** obsahuje hlavně **kyselinu stearovou**¹, která nemá žádnou dvojnou vazbu => **sádlo je pevná látka**
- **olej** je z asi 20 - 40 % tvořen také **kyselinou olejovou**, která má jednu dvojnou vazbu => **olej teče**.

* *Dokážete vymyslet důvod, proč uvedená zásada platí? Co způsobí dvojně vazby s molekulami, že pak látky začínají téct?**

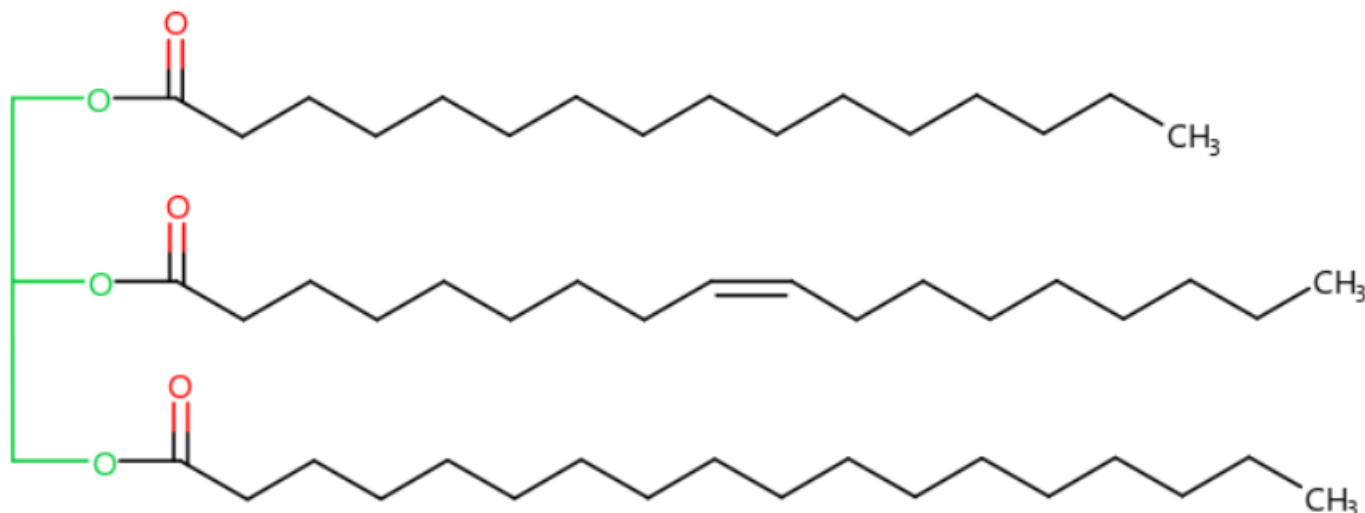
Pojďme se nyní společně podívat, jak se kyselina stearová dostala do sádla a jak se kyselina olejová dostala do oleje:

¹ a další nasycené VMK

Řešení úkolu s určováním polohy dvojných vazeb: olejová: $\omega 9$; arachidonová: $\omega 6$, $\omega 9$, $\omega 12$, $\omega 15$.

TUKY A OLEJE

Tuky a oleje² jsou **estery glycerolu a VMK**. Proto se pro tuky a oleje také někdy využívá souhrnný název **triacylglyceroly** (zkratka **TAG**). Typický triacylglycerol může vypadat třeba takto:



Na obrázku vyznačte:

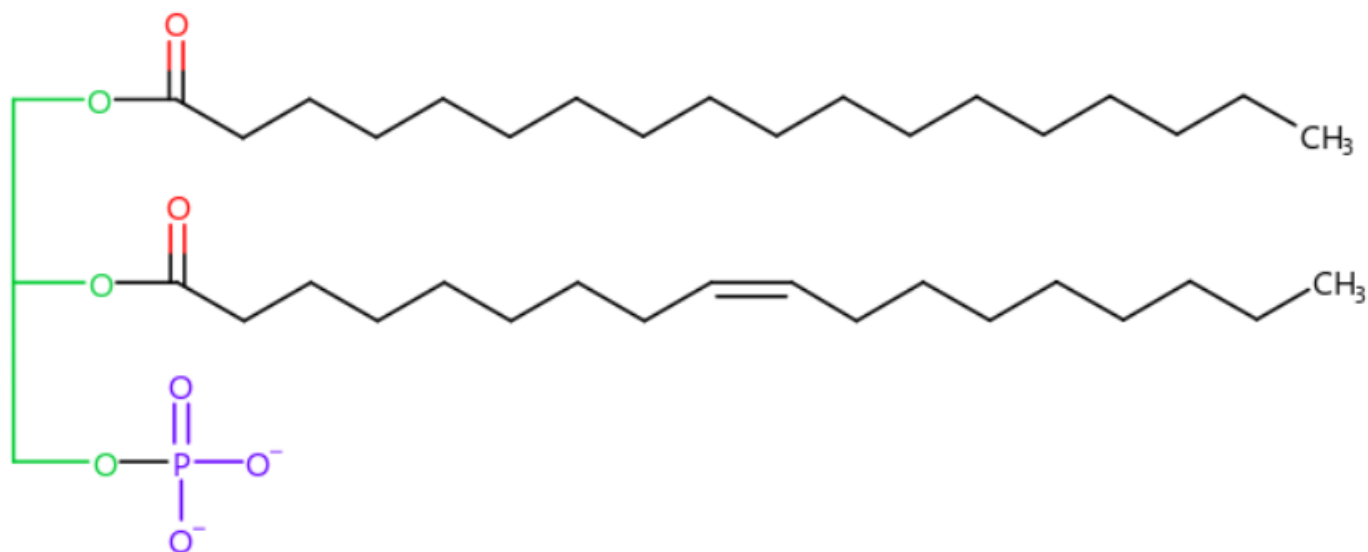
- esterovou vazbu (3×)
- zbytek kyseliny stearové
- zbytek kyseliny olejové
- zbytek kyseliny palmitové

(zbytek glycerolu už máte označený, a to zelenou barvou 😊)

Kvůli dlouhým hydrofobním zbytkům z VMK jsou triacylglyceroly nerozpustné ve vodě. Dobře se ale rozpouštějí v nepolárních organických rozpouštědlech (např. v acetonu nebo v chloroformu).

² Tuky jsou za pokojové teploty tuhé (jako už jednou zmíněné sádlo), zatímco oleje tekuté.

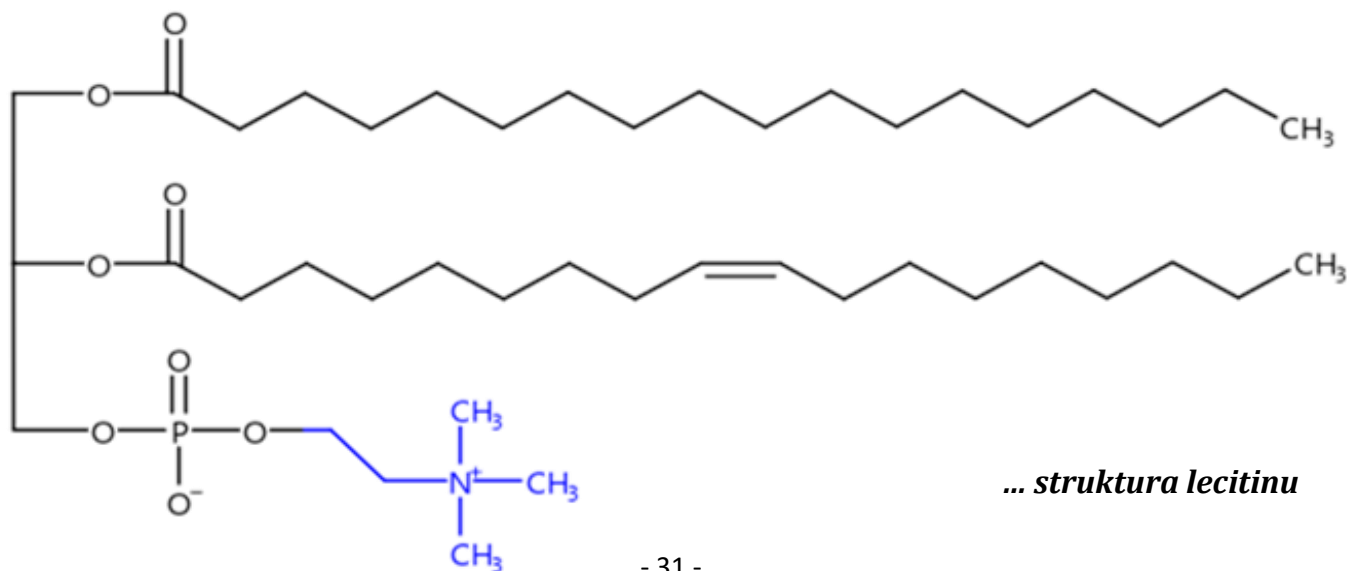
Když nahradíme jeden zbytek z VMK (jeden z těch „krajních“) zbytkem kyseliny fosforečné, získáváme **FOSFOLIPIDY**.



(obrázek fosfolipidu; zbytek kyseliny fosforečné je zvýrazněn fialovou barvou).

Kde už jste se v minulosti setkali s „dvojvrstvou fosfolipidů“ ?

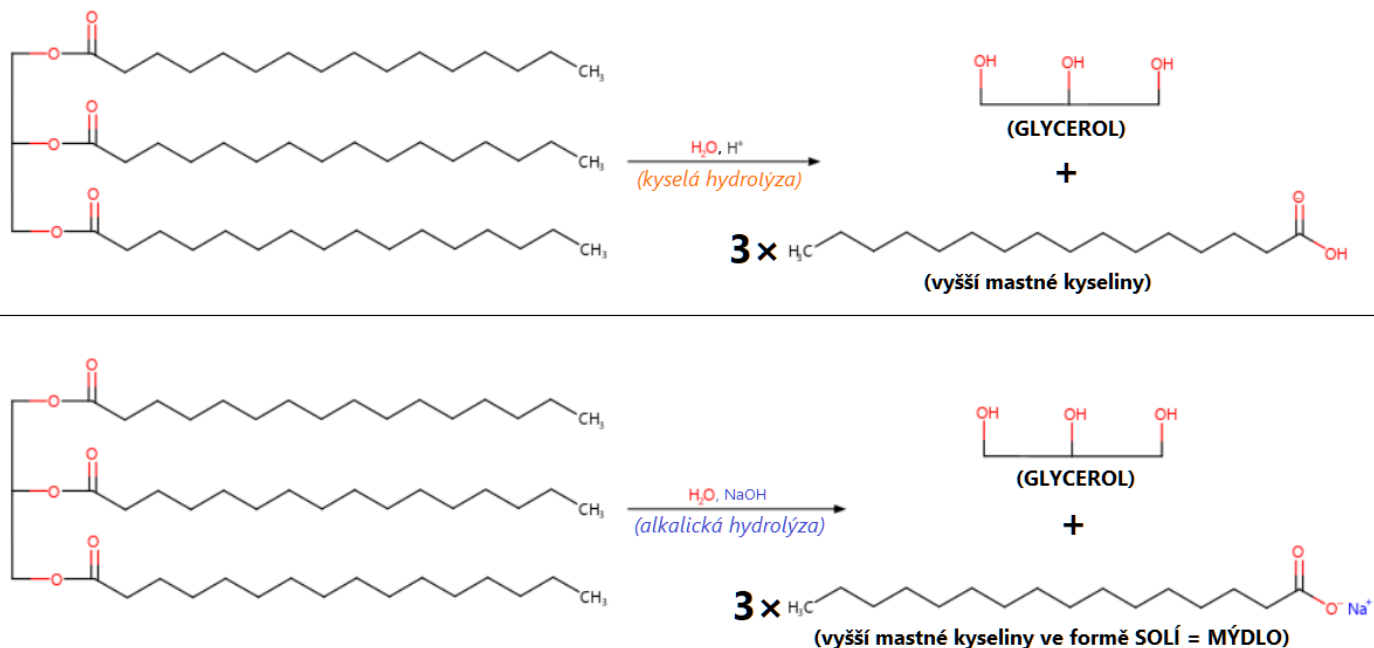
* Jedním z běžně se vyskytujících fosfolipidů je **lecitin**, který má na zbytku kyseliny fosforečné navázanou ještě kvartérní amoniou sůl (na obrázku označena modře). Lecitin se průmyslově využívá při výrobě některých cukrovinek. **Vyhledejte, o které cukrovinky konkrétně jde, a proč se do nich lecitin vůbec přidává.** *



... struktura lecitinu

Reakce triacylglycerolů:

1) HYDROLÝZA — může být katalyzovaná **kysele** nebo **alkalicky** — viz obrázek (v případě alkalické hydrolýzy jde o **výrobu mýdla**):



2) HYDROGENACE (=výroba ztužených tuků) — TAG, které obsahují nenasycené VMK (jako třeba olej) se probublávají vodíkem za použití vhodného katalyzátoru. **Vznikají nasycené tuky — margaríny.**

3) FRAGMENTACE — a) nahodilý rozklad molekul TAG vlivem vysokých teplot (typicky při delším smažení — **přepalování**)

— b) rozklad TAG jako důsledek oxidace dvojných vazeb vzdušným kyslíkem (u TAG, které obsahují nenasycené mastné kyseliny) — **žluknutí.**

A nyní si pro odreagování můžete [udělat pokus](#) (nebo si jen zkuste vzpomenout, jak funguje mýdlo).

Dostáváme se totiž k naší otázce o mytí rukou — vzpomínáte? Přišli jste z venku a na rukou máte plno virů a bakterií. Jdete proto k umyvadlu a přemýšlíte, zda použijete mýdlo nebo raději desinfekci, případně obojí. **Jak se vlastně tyto dva čisticí prostředky ve svých účincích liší?**

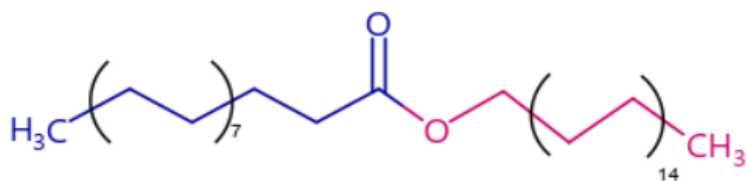
Předně uveďme, že většina bakterií a virů je **obalená membránou**, která je tvořena... **Dvojvrstvou fosfolipidů!** (Jak vypadá fosfolipid už jsme si uvedli dříve.)

MÝDLO má jeden polární a jeden nepolární konec. Nepolárním koncem se naváže k fosfolipidové membráně viru/bakterie jako by to byla běžná mastnota, rozpustí jej/ji ve vodě (nejlépe teplé) a **vaše ruce se tak nevídaného patogenního organismu snadno zbaví.**

DESINFEKCE je většinou tvořena **ethanolem nebo jinými organickými rozpouštědly**, která způsobují denaturaci proteinů³, nukleových kyselin a někdy také dokonce umí rozpouštět TAG. Vystavíme-li patogenní organismus těmto nevládným účinkům, **uhyne.**

V O S K Y

Další skupinou látek, které řadíme mezi lipidy, jsou **vosky**. Jejich chemická podstata je stejná jako u triacylglycerolů — **jedná se o estery VMK**, avšak tentokrát nikoliv s glycerolem, nýbrž s vyššími alifatickými alkoholy (např. s myricylalkoholem C₃₀H₆₁OH).



možný příklad struktury vosku (myricyl-stearát).

Vosky jsou méně reaktivní než tuky a oleje, proto často plní různé **ochranné funkce**. (např. povlak na listech některých rostlin — *vidíte, jak se ty listy lesknou?*)



³ viz též materiál o proteinech, str. 24

METABOLISMUS

Na tomto místě se hodí udělat malou přestávku, zopakujte si všechno, co jsme o lipidech zatím probrali, ať to pořádně umíte, a pak se podíváme na to, **co se stane, když posnídáte chleba s máslem** (tedy na *metabolismus triacylglycerolů*).

Metabolismus TAG začíná kousek za žaludkem, ve dvanáctníku. Právě tam se vylévá **žluč**, která má za úkol **zvýšit rozpustnost TAG ve vodě**. (určitě jste svoji snídani něčím zapili a chloroform či aceton to asi nebyly...) Proč je zvýšení rozpustnosti TAG ve vodě důležité, se můžete podívat **tady** (nemít žluč, za chvíli by naše trávicí soustava vypadala téměř jako ta ucpaná kanalizace...)

Jsou mezi námi ale i lidé, kteří mají nemocný nebo vyoperovaný žlučník, ve kterém se žluč běžně uchovává⁴. **Jaká dietní omezení byste takovým jedincům doporučili?**

Abychom si zjednodušili situaci, postoupíme až do tenkého střeva — tam se TAG vstřebají do krve a krev je dopraví do **jater**. V játrech pak probíhá hlavní katabolický proces, **a to v těchto krocích**:

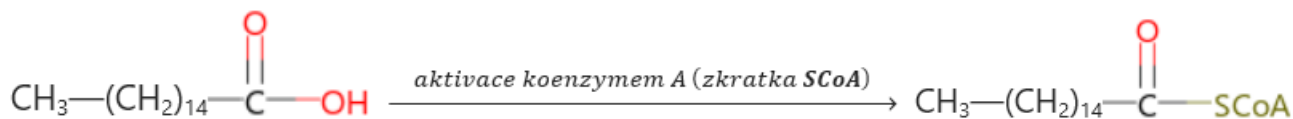
- 1) **Enzymová hydrolýza** — vznikají volné mastné kyseliny a glycerol (viz *Reakce TAG*)
- 2) **Glycerol** je dále zpracováván **společně se sacharidy** (glykolýza), proto jeho další osud pro dnešek opustíme. 😊
- 3) **Volné mastné kyseliny** se spotřebují⁵ tzv. **β -oxidací**. Názorně si to předvedeme na kyselině palmitové, ale **β -oxidace je univerzální proces schopný zpracovat libovolnou VMK**.

⁴ samotná tvorba žluči ovšem probíhá **v játrech**, na to pozor, je to oblíbený chyták biologů. 😊

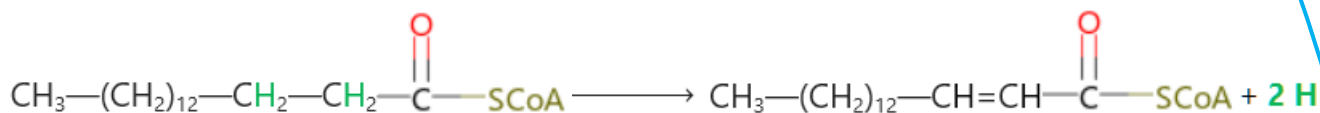
⁵ přesněji řečeno se volné mastné kyseliny přeměňují na acetyl-koenzym A.

Průběh β -oxidace mastných kyselin

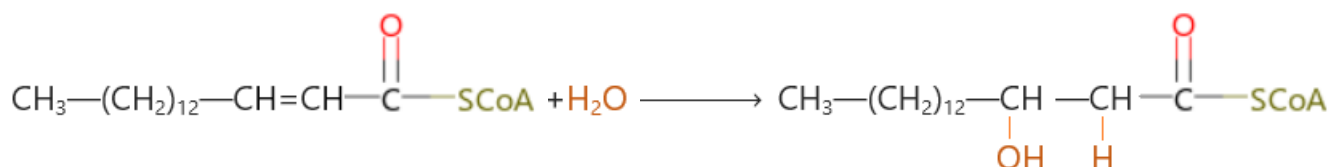
1) Mastná kyselina se **aktivuje koenzymem A** (zkratka **SCoA** — koenzym A obsahuje atom síry)



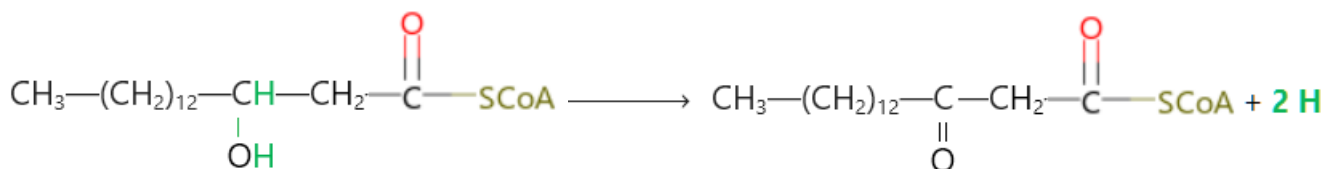
2) Dochází k **dehydrogenaci** (odnětí dvou atomů vodíku za **vytvoření dvojné vazby**⁶):



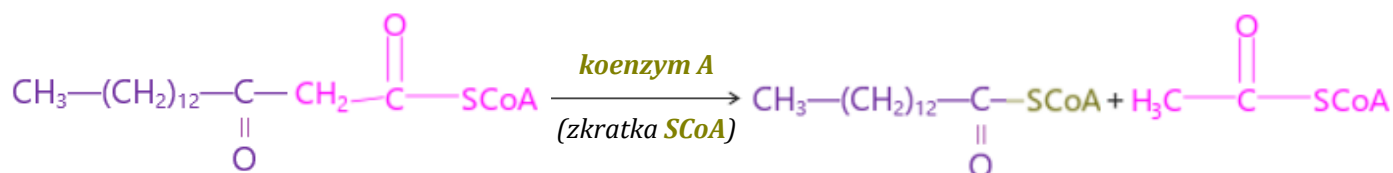
3) Na vzniklou dvojnou vazbu se dodá (aduje) **molekula vody**:



4) Prove se **další dehydrogenace** za vzniku β -oxokyseliny (proto hovoříme o β -oxidaci):



5) Vzniklý produkt naváže další molekulu koenzymu A a **rozštěpí se vedví**:



6) Vzniklý **acetyl-koenzym A (růžově)** vstupuje do **Krebsova cyklu**, kde se dále zpracuje. Druhým produktem reakce (fialově) je zase **vyšší mastná kyselina**, která se vrací **na začátek β -oxidace**. Tato **nově vzniklá mastná kyselina je o dva uhlíky kratší než výchozí VMK**.

⁶ u nenasycených VMK můžeme tento krok přeskočit, protože nenasycené VMK už dvojnou vazbu obsahují samy o sobě

Celý cyklus β -oxidace pak probíhá tak dlouho, dokud se celá molekula VMK neodbourá. Přitom nevznikají žádné vedlejší produkty, které by třeba byly toxické nebo zdraví škodlivé, takže **chleba s máslem ke snídani vám sám o sobě určitě nezpůsobí žádné zdravotní potíže**, tedy ani obezitu ani nic jiného, jen je potřeba se občas také trochu hýbat...

Průběh β -oxidace mastných kyselin krok po kroku **se nemusíte učit nazpaměť!** To schéma tady máte především pro vaši lepší orientaci a pro zajímavost, případně pro budoucí mediky a chemiky, aby věděli, co je čeká. 😊

Zamyslete se však nad následujícími otázkami:

- proč se β -oxidaci říká právě β -oxidace?
- kolikrát musí celý cyklus β -oxidace proběhnout při odbourávání kyseliny palmitové (C16)? ⁷
- proč myslíte, že se při adici vody na dvojnou vazbu (krok č. 3) váže OH^- na C3 a H^+ jde na C2?

Třebaže jsme si už uvedli, že **β -oxidace je schopna odbourat libovolnou VMK**, u těch, které mají lichý počet uhlíků (C17 apod.), to jde hůře. Lichý počet uhlíků totiž není dělitelný dvěma, a tak tyto VMK nelze přeměnit na dvouuhlíkatý **acetyl-koenzym A** beze zbytku. Tímto zbytkem je **tříuhlíkatý propionyl-koenzym A** (tj. aktivovaná kyselina propanová), který organismus umí dále využít jen tehdy, pokud se doplní jeden atom uhlíku. **To se ovšem neobejde bez vitamínu B₁₂.**

Vitamín B₁₂ se nachází **výhradně v živočišných produktech naší potravy. Rostlinná strava jej prakticky vůbec neobsahuje.** Proto by **vegetariáni** měli jíst alespoň vejce nebo mléčné výrobky, případně vitamín B₁₂ užívat jako doplněk stravy. Nedostatek vitamínu B₁₂ se projevuje mj. chudokrevností a zhoršenou pamětí...

Nakonec nám zbývá ještě zodpovědět otázku, **jak je to s tím aspirinem a snižováním teploty při nachlazení.** Takže pokud ještě nejste unavení, otočte list. Kdo to už dneska nezvládá, tak už žádný aspirin řešit nemusí a může se těšit na setkání se sacharidy v příští hodině chemie.

⁷ Odpověď: 7x (Je to úplně ten stejný příklad, jako kdybychom se ptali, kolikrát musíme stříhnout do 16 cm dlouhého provázku, abychom dostali kousky 2 cm dlouhé — zkuste si to, pokud nevěříte...)

Bonus⁸: Aspirin — „lék na zvýšenou teplotu“

Připomeňte si, jak vypadá kyselina arachidonová, kterou jste si měli už dříve zakreslit. Kromě toho, že je kyselina arachidonová vázaná v některých triacylglycerolech, může se v našem těle vyskytovat též volná a pak sloužit jako **výchozí látka pro biosyntézu speciálních látek — prostaglandinů**.

Prostaglandiny si můžete představit jako takové posílčky, které nabádají naše tělo, aby v případě, že zaznamená nějakou infekci, vytvořilo zánět. Průvodním jevem zánětu je zvýšení tělesné teploty, protože právě zvýšenou teplotou se organismus pokouší s infekcí bojovat.

Léčivá látka aspirinu (kyselina acetylsalicylová) ale **blokuje tvorbu prostaglandinů** z kyseliny arachidonové, a tak už naše tělo nedostává informace, aby svou teplotu dále zvyšovalo, **horečka klesá**. Bohužel nám ale aspirin dokáže pomoci jen od té vysoké teploty a zánětu — **se samotným nachlazením si už musíme poradit jinak...**



A na tomto místě už se pro dnešek rozloučíme úplně se všemi. Mějte se krásně!

⁸ tj. **NEPOVINNÉ** rozšíření učiva pro případné zájemce. 😊

ilustrační obrázek převzat z <https://lekarnacz.vshcdn.net/upload/as/pi/aspirin-500mg-por-tbl-obd-8x500mg-2165005-1000x1000-fit.jpg>.