

ȘL. Dr. Diana Bonțe

bonte.diana@umft.ro

Toate întrebările vor fi adresate cadrului de predare la adresa de email furnizată.

GLUCIDE ȘI LIPIDE

Definiție: glucidele sunt **polihidroxialdehide** / **polihidroxicetone reducătoare** sau substanțe care prin hidroliză eliberează asemenea compuși. Glucidele sunt compuși cu largă răspândire, atât în lumea vegetală, cât și în cea animală.

În organism, glucidele îndeplinesc **funcții** variate:

- Sursă de energie pentru toate celulele organismului (ex: în anaerobioză, glucoza este sursă unică)
- Depozit de glicogen hepatic și muscular
- Rol structural: polizaharidele intră în structura matricei osoase
- Rol în sinteze de lipide (glicerol pentru TG; intermediar pentru sinteza ATP; riboza pentru sinteza AN)
- Rol funcțional: MPZ în structura antigenelor de grup sanguin, a heparinei (anticoagulant) și rol hormonal

Clasificarea glucidelor

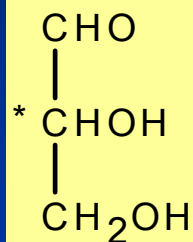
- Monozaharidele (ozele)-*nehidrolizabile*
- Ozide-*dupa nr. de unitati monozaharidice sunt:*
 - Oligozaharide
 - Polizaharide
 - homopoliglucide (homopoliglicani)
 - heteropoliglucide (heteropoliglicani)

MONOZAHARIDELE

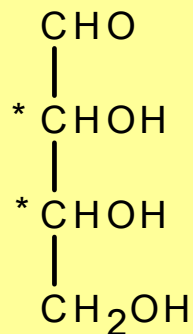
- Dupa natura gr. Carbonil, sunt **polialcool** de:
 - Aldehyde> **aldoze**
 - Cetone.....> **cetoze**
- Au formula empirică $C_n(H_2O)_n$, unde **n** este cuprins între **3 și 9**
- Corespunzător cu numărul de atomi de carbon din moleculă, ele sunt:

■ Trioze – C3	~Heptoze- C=7
■ Tetroze – C4	~Octoze – C=8
■ Pentoze – C5	
■ Hexoze – C6,	

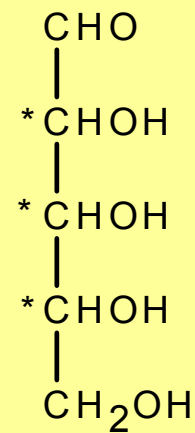
ALDOZE



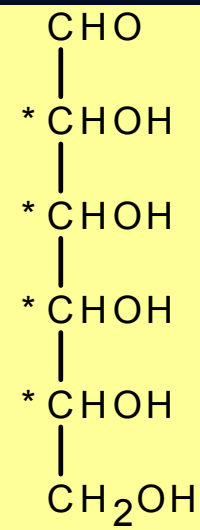
aldotrioză
(gliceraldehidă)



aldotetroză

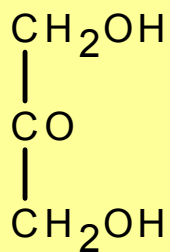


aldopentoză

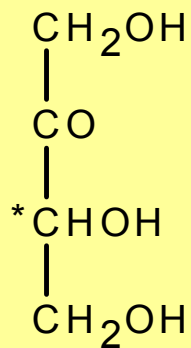


aldohexoză

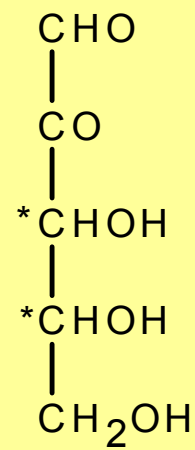
CETOZE



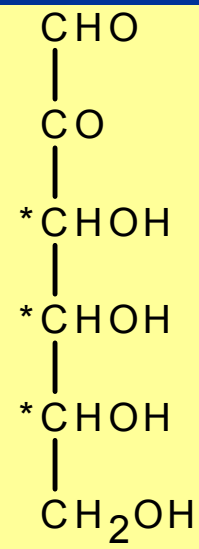
cetotrioză
(dihidroxiacetonă)



cetotetroză



cetopentoză



cetohexoză

Proprietățile fizice ale monozaharidelor

- sunt substanțe **solide, cristalizate**
- solubile în apă și insolubile în solvenți organici (datorită numărului mare de grupări –OH) – caracter **hidrofil**.
- dacă acționează asupra receptorilor linguali, monozaharidele sub formă de soluție determină **instalarea senzației de dulce**, de intensitate inegală; efectul **maxim** îl realizează **fructoza**, iar **glucoza** determină un efect de aproximativ 50%.

Proprietăți chimice

Acestea sunt determinate de prezența funcțiilor grupărilor –OH alcoolice, a funcțiilor grupării –OH glicozidice și a carbonului carbonilic.

- ❑ În soluție alcalină, monozaharidele sunt ușor oxidabile și de aceea funcționează ca și reducători față de parteneri adecvați.
- ❑ Monozaharidele sunt stabile față de acizii minerali slabi, chiar și la cald. Acizii concentrați determină deshidratarea monozaharidelor urmată de ciclizare.
- ❑ Monozaharidele principale de aport exogen nu sunt angrenate în reacții biochimice în celulă ca atare, ci doar sub forma unor esteri fosforici care iau naștere în celulă prin mecanisme biochimice speciale, realizate cu participarea unor echipamente enzimatice adecvate.

Monozaharidele dau naștere la derivați de importanță biologică:

- Dezoximonozaharide (ex: 2-dezoxi-D-riboza – în acizii nucleici)
- Aminozaharuri (ex: hexozamine – în mucopolizaharide și glicoproteine)
- Polialcoolii (ex: hexalcoolul sorbitol care se produce prin reducerea enzimatică, atât a glucozei, cât și a fructozei; este o cale de interconvertire a celor două substanțe în organism)

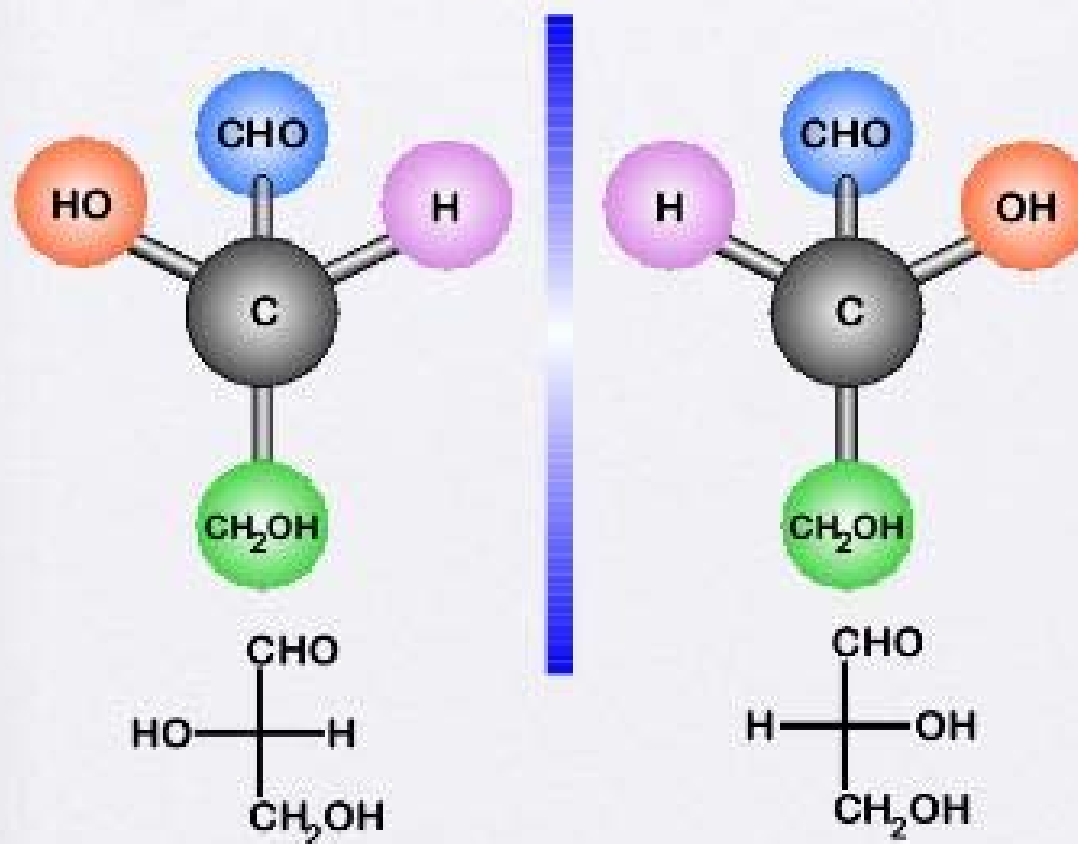
REPREZENTANȚI

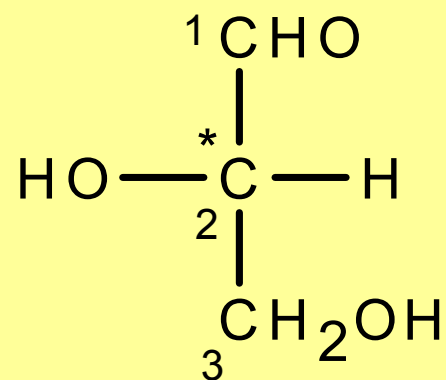
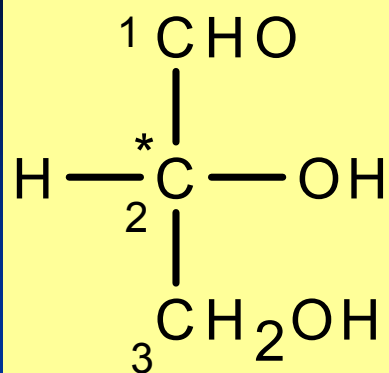
- GLUCOZA
- FRUCTOZA
- GALACTOZA
- RIBOZA

GLUCOZA

- ❑ Este un monozaharid de tip aldohexoză.
- ❑ Din cei 6 atomi de carbon din molecula glucozei 4 sunt asimetrici (un carbon asimetric este un atom de carbon care are patru substituenți diferiți).
- ❑ Datorită prezenței atomilor de carbon asimetrici (notați C*), în aldohexoze există mai mulți izomeri ai glucozei (manoză , galactoză, guloză).
- ❑ În funcție de aranjamentul spațial al primului membru din seria aldozelor –gliceraldehida- există două aranjamente spațiale diferite ale glucozei: D-glucoză și L-glucoză:

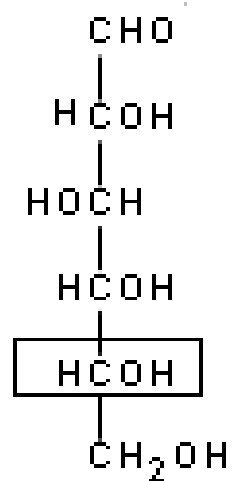
L- and D- glyceraldehyde



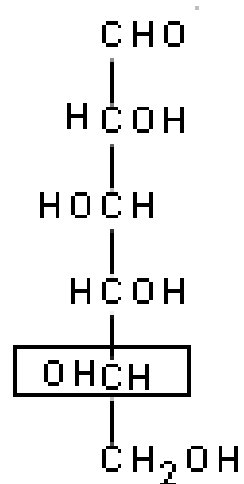


D(+)-gliceraldehidă

L(-)-gliceraldehidă



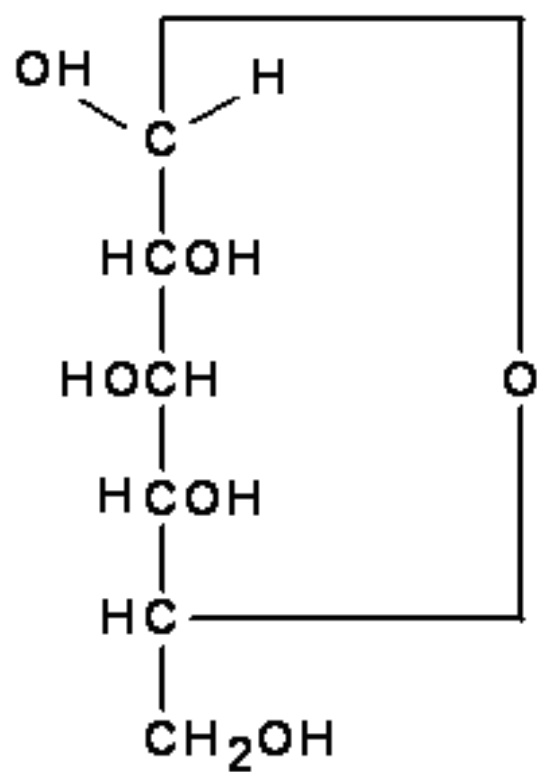
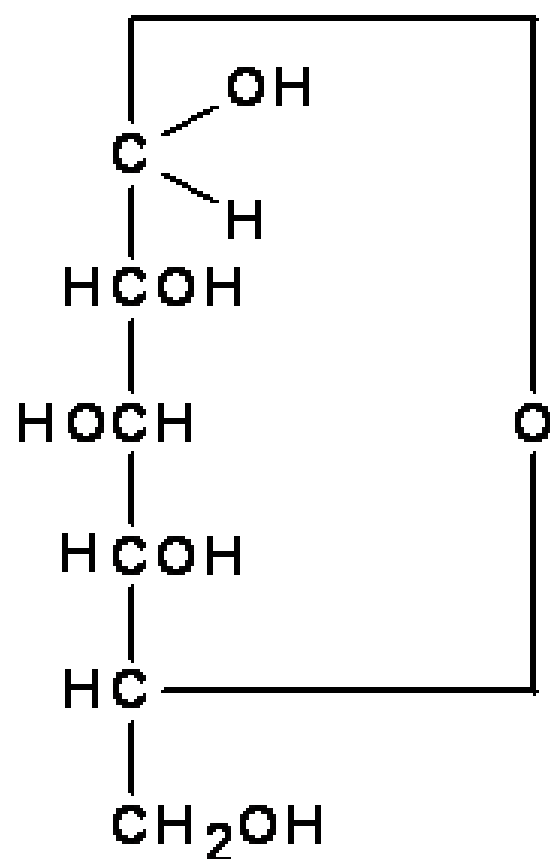
D-glucoză



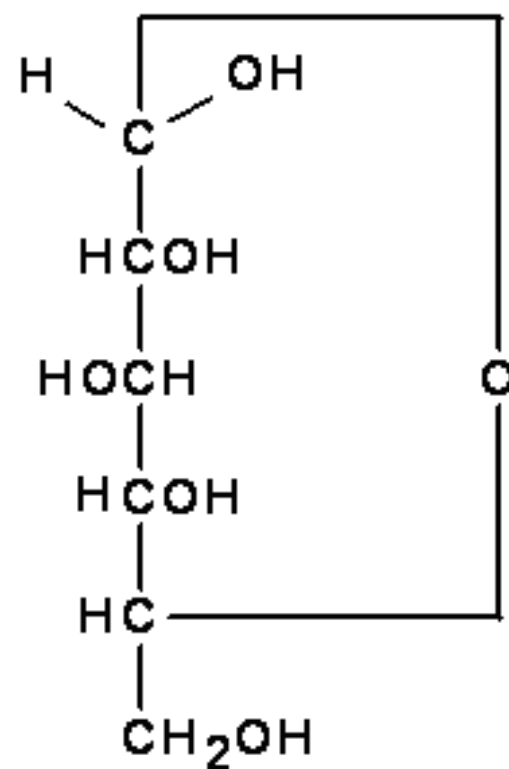
L-glucoză

Structura D-glucozei

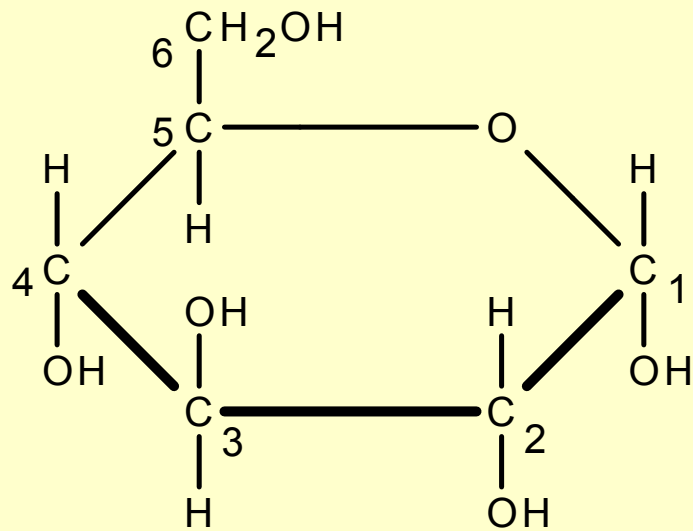
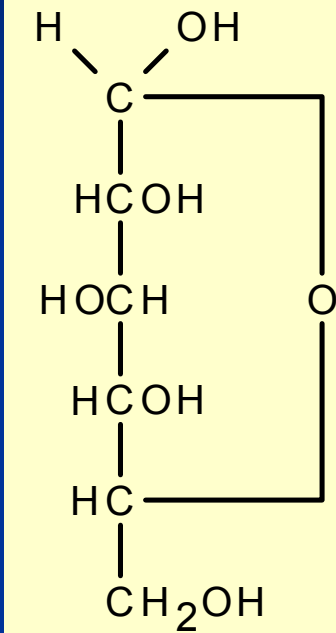
- ❑ Glucoza nu funcționează drept aldehydă completă (în soluție manifestă proprietăți reducătoare, dar nu recolorează soluția de fuxină decolorată în prealabil cu SO₂, așa cum asigură aceasta aldehydele alifatice)
- ❑ Grupările carbonil sunt mascate, datorită unei reacții de semiacetalizare intramoleculară reversibilă, la care participă. Această reacție se petrece la glucoză, între carbonul carbonilic care este carbonul prim în aldoze și funcția alcool secundar purtată de cel de-al cincilea atom de carbon (forma piranozică - cea mai stabilă structură).
- ❑ Se realizează în acest fel o ciclizare, elementul de constituire a ciclului fiind reprezentat prin puntea de oxigen ("puntea lui Tollens").
- ❑ Structura ciclică apărută este la aldopentoză și cetoheptoză o structură pentagonală, în timp ce la aldohexoză poate fi pentagonală sau hexagonală.



β - D-glucoză

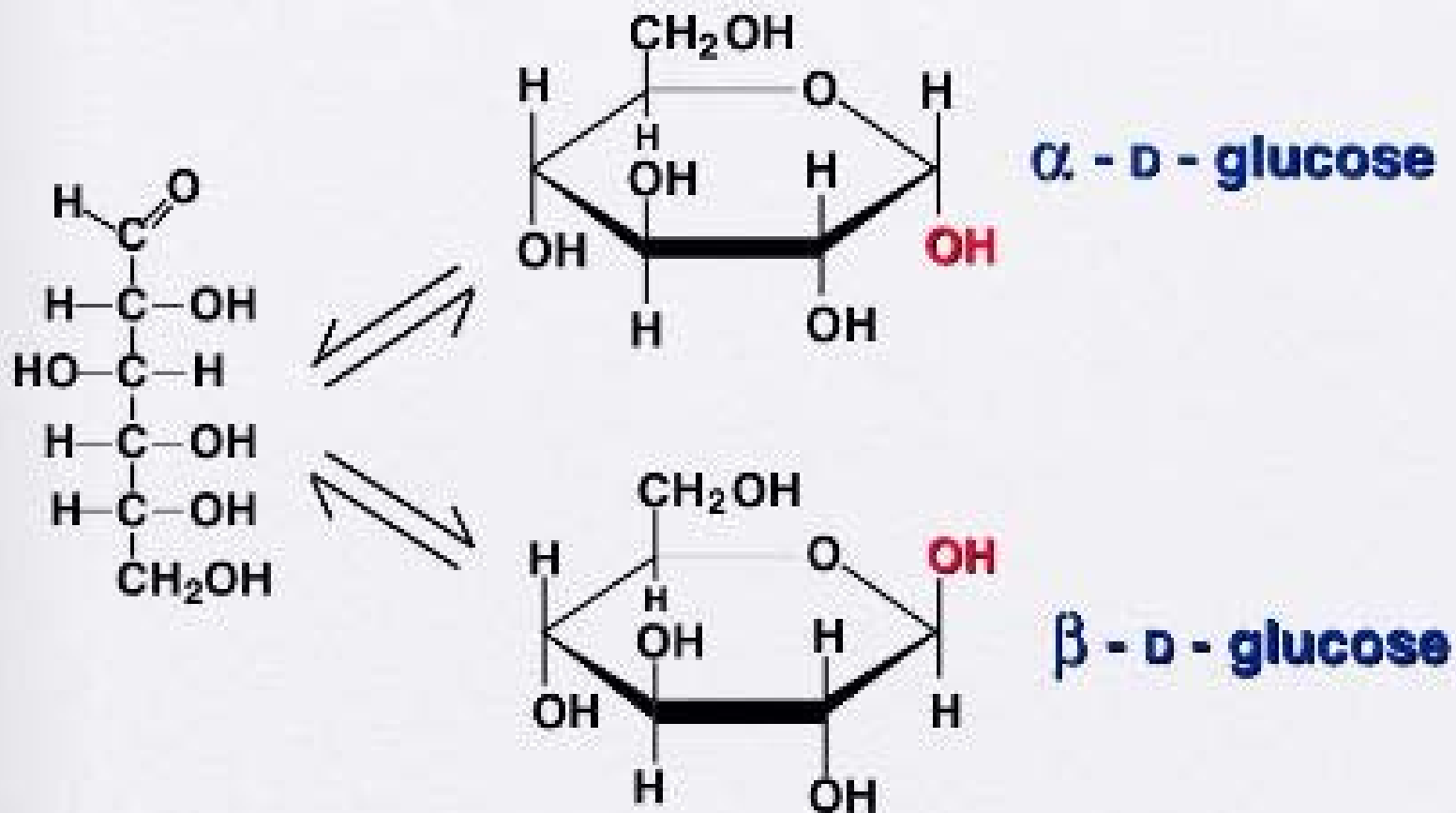


α - D-glucoză



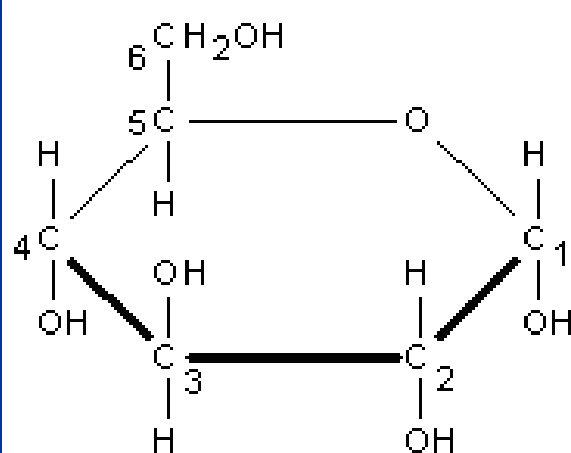
α -D-glucopiranoza

Cyclization of D-glucose

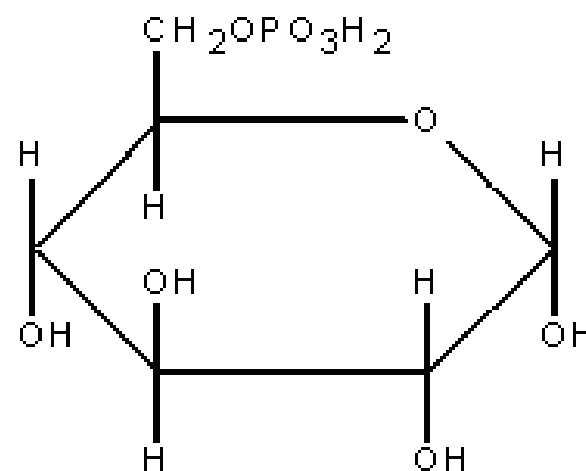
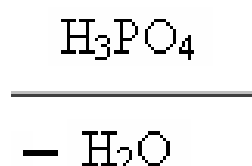


Proprietățile glucozei ce stau la baza transformărilor metabolice

- Formarea de esteri fosforici ai monozaharidelor



D-glucoză



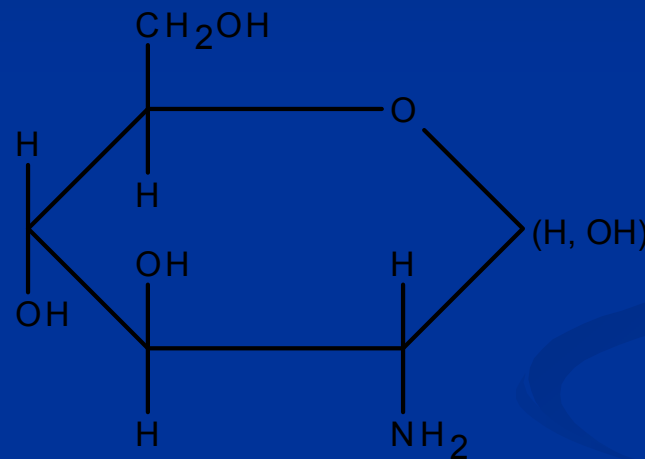
D-glucozo-6-fosfat

■ b. Formarea de glicozide

- In vitro, aldohexozele reacționează cu alcooli, în prezența unor acizi minerali, dând naștere unor α -, respectiv β -glicozide (în funcție de anomeria α - β a hexozei). În cazul α -D-glucozei, în urma reacției cu metanolul rezultă α -D-metilglucozid.
- În celula vie, reactivitatea particulară a funcției $-\text{OH}$ glicozidic permite în cadrul unor reacții biochimice speciale, formarea unor glicozide, prin interacțiunea cu o funcție $-\text{OH}$ alcoolică sau a unei funcții $-\text{OH}$ glicozidice dintr-o altă moleculă (sau rest) de monozaharid, formându-se în acest fel, di- (respectiv poli-) zaharide.
- În celula animală, reactivitatea $-\text{OH}$ -ului glicozidic din α -D-glucoză (activată în mod special) față de funcția $-\text{OH}$ alcoolică dintr-o altă moleculă de α -D-glucoză, permite formarea legăturii glicozidice (O-glicozidice) ce asigură constituirea rezervei de glicogen.
- De asemenea, în celula vie se pot realiza și legături N-glicozidice (în cadrul biosintezei nucleotidelor), precum și esterglicozidice (de exemplu în esterul glucozo-1-fosfat).

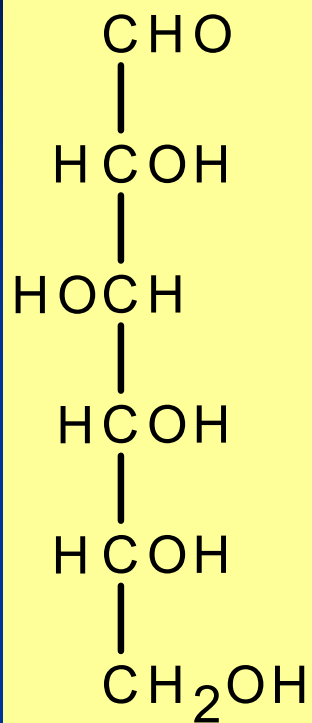
Proprietățile ce stau la baza formării de derivați cu importanță biologică

- a. **Formarea de aminozaharuri.** În monozaharide, o funcție hidroxil poate fi substituită printr-o grupare amină. În celulă, aminarea este enzimatică.

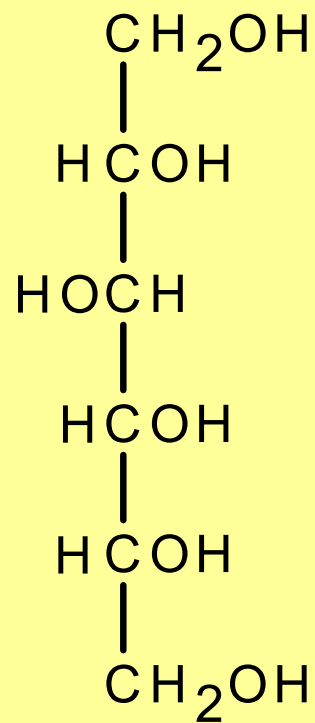
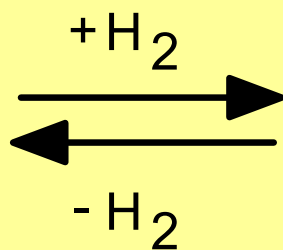


$\alpha(\beta)$ – glucozamina

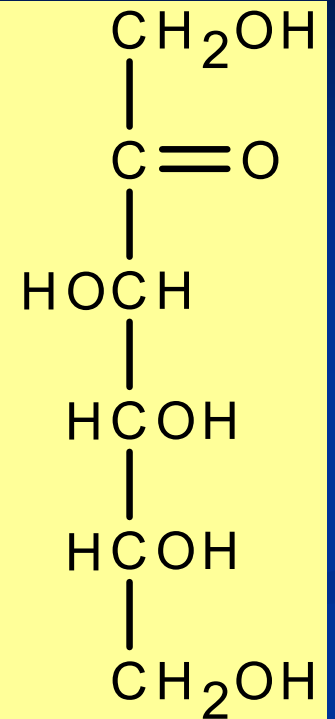
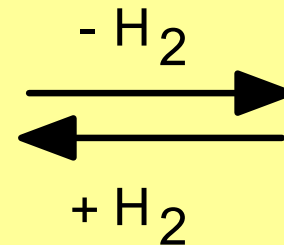
- b. **Reducerea grupării carbonilice** → sorbitol (o cale de interconversie a glucozei și fructozei)



glucoză



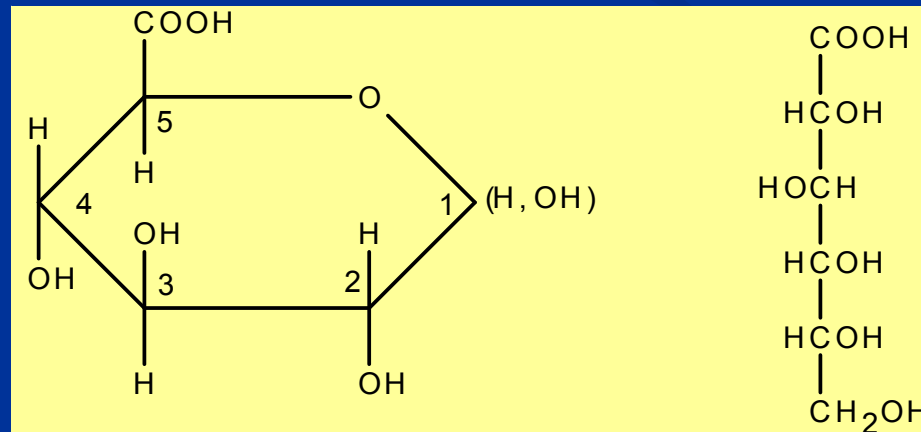
sorbitol



fructoză

Oxidarea aldozelor la grupările terminale (C1 și Cn+2)

- Prin oxidarea carbonului aldehydic (C1), aldoza se transformă în acid aldonic. Oxidarea carbo-nului purtător al alcoolului primar (Cn+2) transformă aldoza în acid alduronic. Oxidarea ambilor carboni (C1 și Cn+2) transformă aldoza în acid aldarcic (diacid).
- În organism, D-glucoza (activată ca ester 6-fosforic) se oxidează prin mecanism enzimatic, la carbonul aldehydic, transformându-se în acid D-gluconic (ca ester 6-fosforic), un intermediar al metabolismului glucozei.
- De asemenea, în organism, D-glucoza (activată special) poate fi oxidată enzimatic la C6 formându-se acid D-glucuronic, moleculă importantă atât ca element constitutiv al multor mucopolizaharide, cât și în unele procese funcționale (detoxifieri, sinteza acidului ascorbic, în unele organisme).

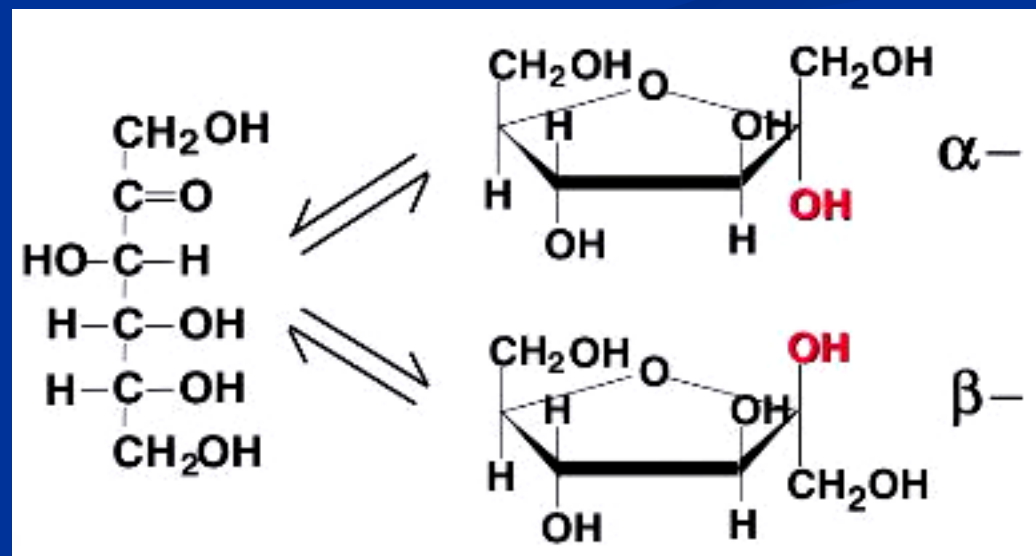
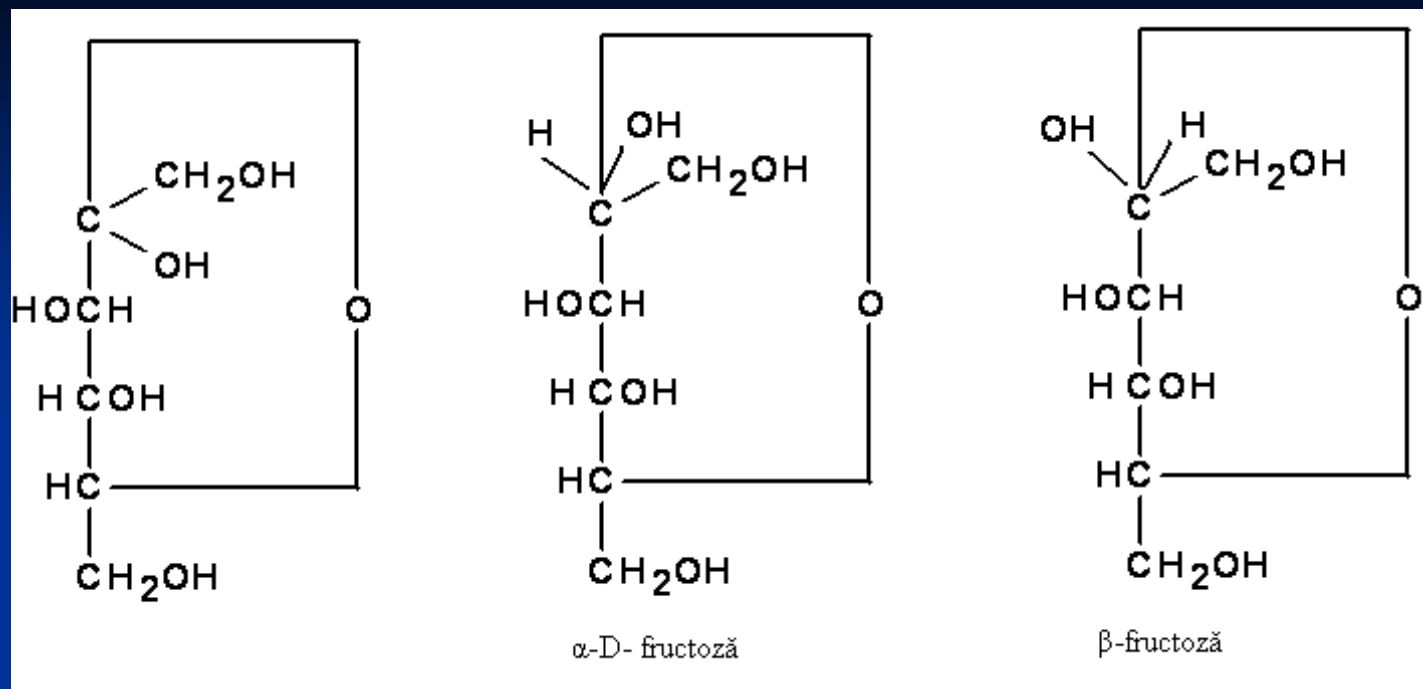


d. **Reacția de glicozilare dintre mono sau oligozaharide și proteine, rezultând proteine glicozilate**

- Legarea are loc între gruparea carbonil de la glucid și o grupare amino a unui rest aminoacidic din compoziția proteinelor.
- Procesul are o deosebită importanță în organism, glicozilarea fiind un mecanism de reglare a unor proteine funcționale prin interconversiune, de protecție a acizilor nucleici și de sinteză a glicoproteinelor cu funcții multiple în organism.
- În unele cazuri cum ar fi glicozilarea hemoglobinei, procesul are efecte negative, de creștere a afinității hemoglobinei pentru oxigen fapt ce produce o mai slabă oxigenare a țesuturilor.

FRUCTOZA

- ❑ Sub forma de D-fructoza se găsește în fructe, miere; se metabolizează în celula intestinală și hepatică.
- ❑ *Structura fructozei*
 - Fructoza este o cetohehexoză care la fel ca și glucoza poate exista sub cele doua structuri izomere D și L-fructoza.
 - D-fructoza prin ciclizare interna datorată eliminării unei molecule de apă între grupările funcționale de la carbonul carbonilic (C2) și carbonul al cincilea (C5), poate forma doi anomeri la fel ca si glucoza: **α -fructoză și β -fructoză:**



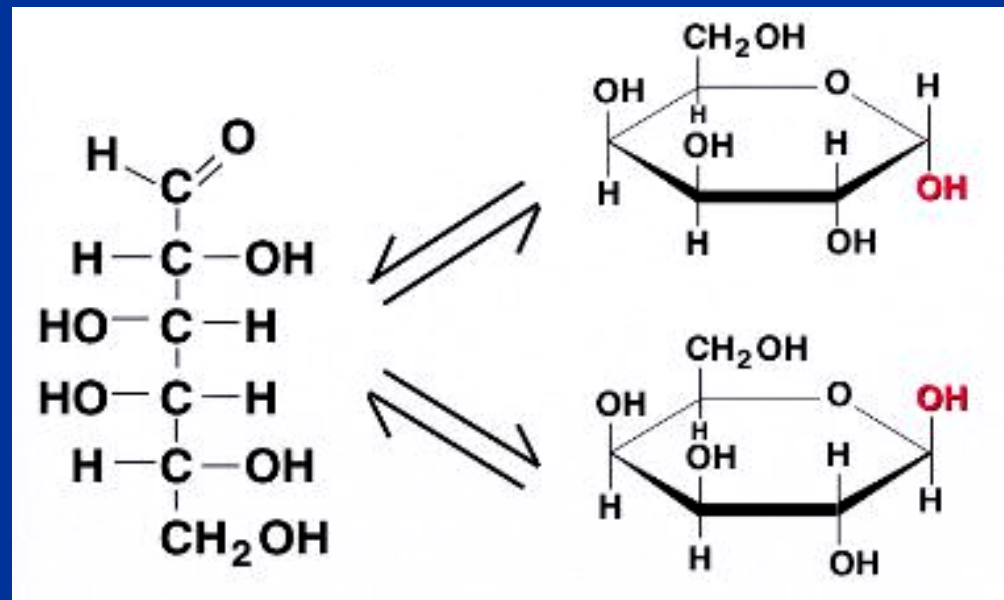
Proprietăți

- **Formarea de esteri fosforici ai monozaharidelor:**
fructozo-1 fosfat, fructozo-6 fosfat, fructozo-1,6-bisfosfat.
- **Formarea de aminosaharuri (fructozamina)**
- **Reducerea grupării carbonilice, la monozaharide.**
Prin reducerea grupării carbonilice, fructoza se transformă în sorbitol

GALACTOZA

Galactoză intră în constituția glicogenului și a mucopolizaharidelor. Se poate converti în glucoză, cu metabolizare ulterioară

Structura



OLIGOZAHARIDELE

Definiție: sunt compuși ce derivă din monozaharide, prin condensarea a 2-10 molecule monozaharidice. Cele mai importante oligozaharide naturale sunt dizaharidele.

Principalele dizaharide și semnificația lor fiziologică:

- ❑ Maltoza
 - ❑ Se formează prin condensarea a două molecule de 2 α -D-glucoză
 - ❑ Este un dizaharid reducător
 - ❑ Este intermediar în digestia amidonului și glicogenului; este sursă de glucoză
- ❑ Lactoza
 - ❑ Se formează prin condensarea β -D-galactozei cu α -D-glucoza
 - ❑ Este un dizaharid reducător
 - ❑ Este sursă de galactoză și glucoză
- ❑ Zaharoza
 - ❑ Se formează prin condensarea 1 α -glucopiranozei cu 1 β -fructofuranozei
 - ❑ Este un dizaharid nereducător
 - ❑ Este sursă de glucoză și fructoză
 - ❑ Se găsește în zahăr

POLIZAHARIDELE (GLICANII)

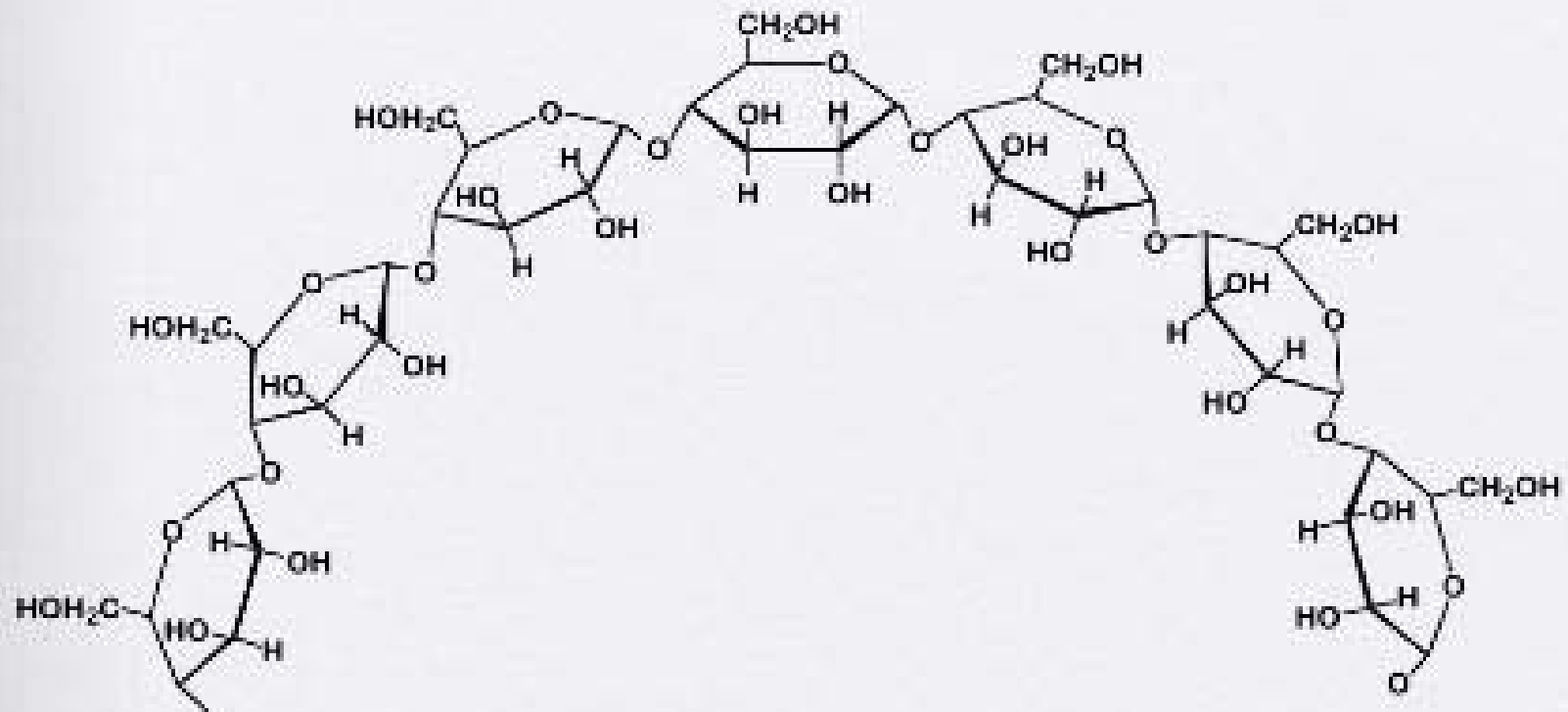
Definiție: sunt produși realizați prin policondensarea unui număr foarte mare (mai mare sau egal cu 10) de monozaharide tipice sau derivați ai acestora – acizi uronici, aminozaharuri, esterii, etc.

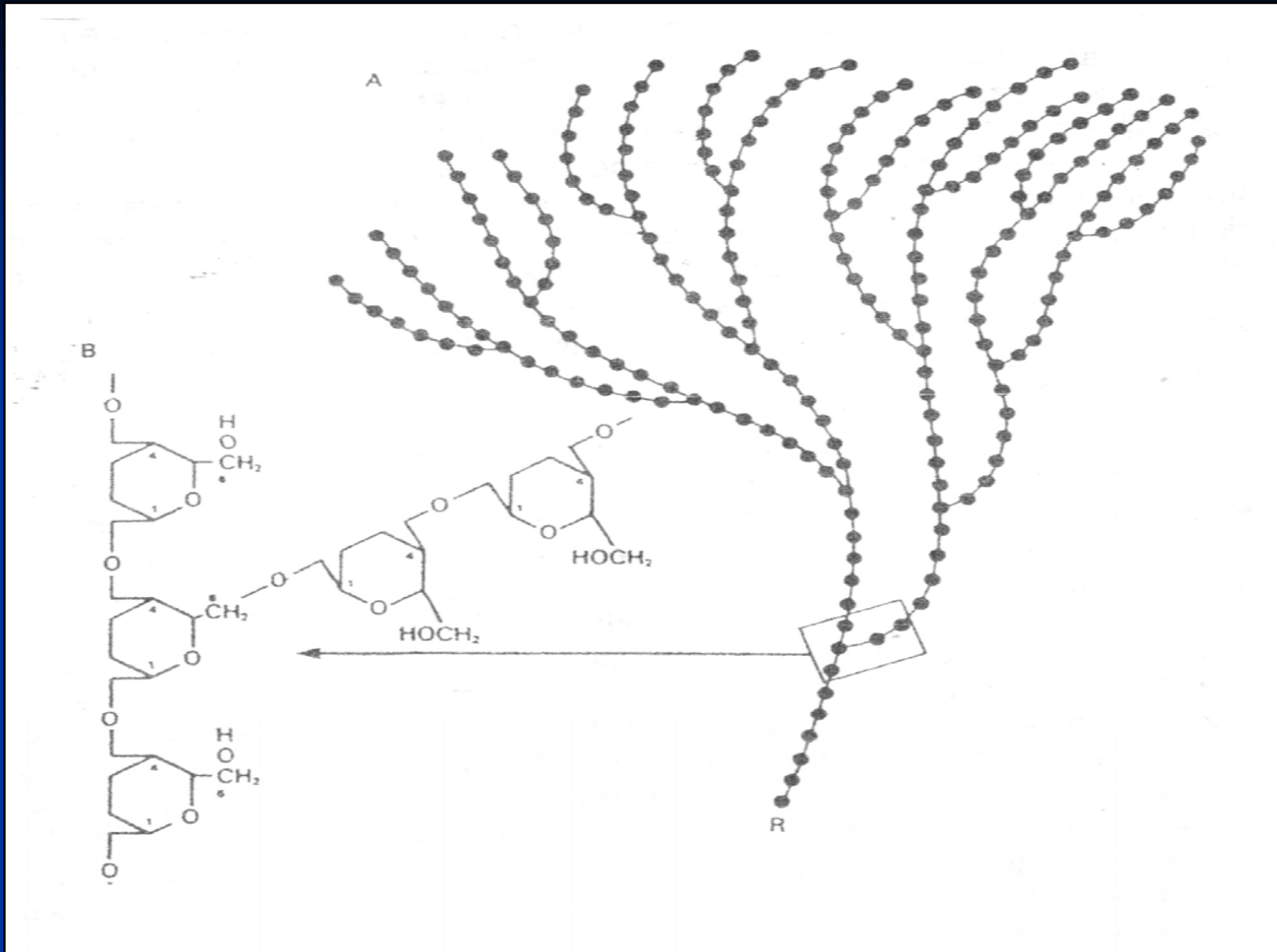
- ❑ **Homopolizaharide (homopoliglicani)** – sunt constituite dintr-un număr mare de unități monomerice de un singur tip. Cele mai importante sunt glicogenul și amidonul.

Amidonul – are formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, în care n este mare, dar variabil. Reprezintă un produs de policondensare format din molecule de α D-glucoză și constituie depozitul glucidic din regnul vegetal, reprezentând principala sursă de glucoză alimentară. Se găsește sub formă de depozite granulare în citoplasma unor celule vegetale. Amidonul este neomogen, fiind constituite din amiloză (15-20%) și amilopectină (80-85%). **Amiloza** are o structură liniară, corespunzând unor lanțuri lungi, constituite din monomere de α D-glucoză, care prezintă înfășurare helicoidală. Masa moleculară variază de la câteva mii la 500.000. Amiloza este o substanță albă, care datorită structurii sale helicoidale se hidratează puternic, dând naștere la soluții coloidale și care, în reacție cu iodul, dă o colorație albastră, caracteristică. **Amilopectina** are o structură ramificată, fiind constituită din lanțuri de α D-glucoză. Masa moleculară a amilopectinei este mai mare decât a amilozei, conținând mai multe unități monomere. Nu se dizolvă în apă, ci dă naștere unor geluri. În reacție cu iodul dă o colorație roșie.

Amylose starch

Straight chain that forms coils: α (1 \rightarrow 4) linkage.





Molecula glicogenului

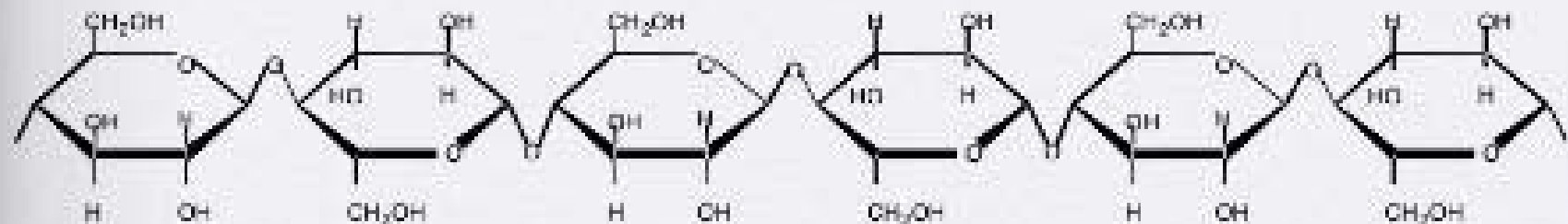
A. Structură generală; B. Ramificare structurală

- **Glicogenul** – este polizaharidul de depozit al țesutului animal. Este prezent în toate celulele, dar mai ales în celulele hepatice (1-10% din masă; β și α) și în cele musculare (0,1 – 1% din masă; doar β). Structural este foarte apropiat de amilopectină, fiind format din lanțuri constituite din monomere de α D-glucoză legate 1-4 glicozidic, cu ramificații 1-6 glicozidice la 8-10 unități. În reacție cu iodul, dă o colorație roșie-brună. Masa moleculară variază între 2×10^6 – 20×10^6 .
- **Celuloza** – este un homoglican constituit din unități de β -D-glucoză. Reprezintă cel mai abundant polizaharid din natură, intrând în constituția plantelor. La om, nu poate fi degradată prin digestie, deoarece enzimele digestive nu o hidrolizează și de aceea, la nivelul tubului digestiv are rol de masă nedigerabilă cu acțiune mecanică
- **Dextranul** – este un polizaharid format din unități de α -glucoză legate 1,6- α -glicozidic. Este produs de bacterii din grupa Leuconostoc. Dextranul produs de o tulpină de Leuconostoc mesenteroides se utilizează ca înlocuitor de plasmă.

Cellulose



- Most abundant polysaccharide.
- β (1 \rightarrow 4) glycosidic linkages.
- Result in long fibers - for plant structure.



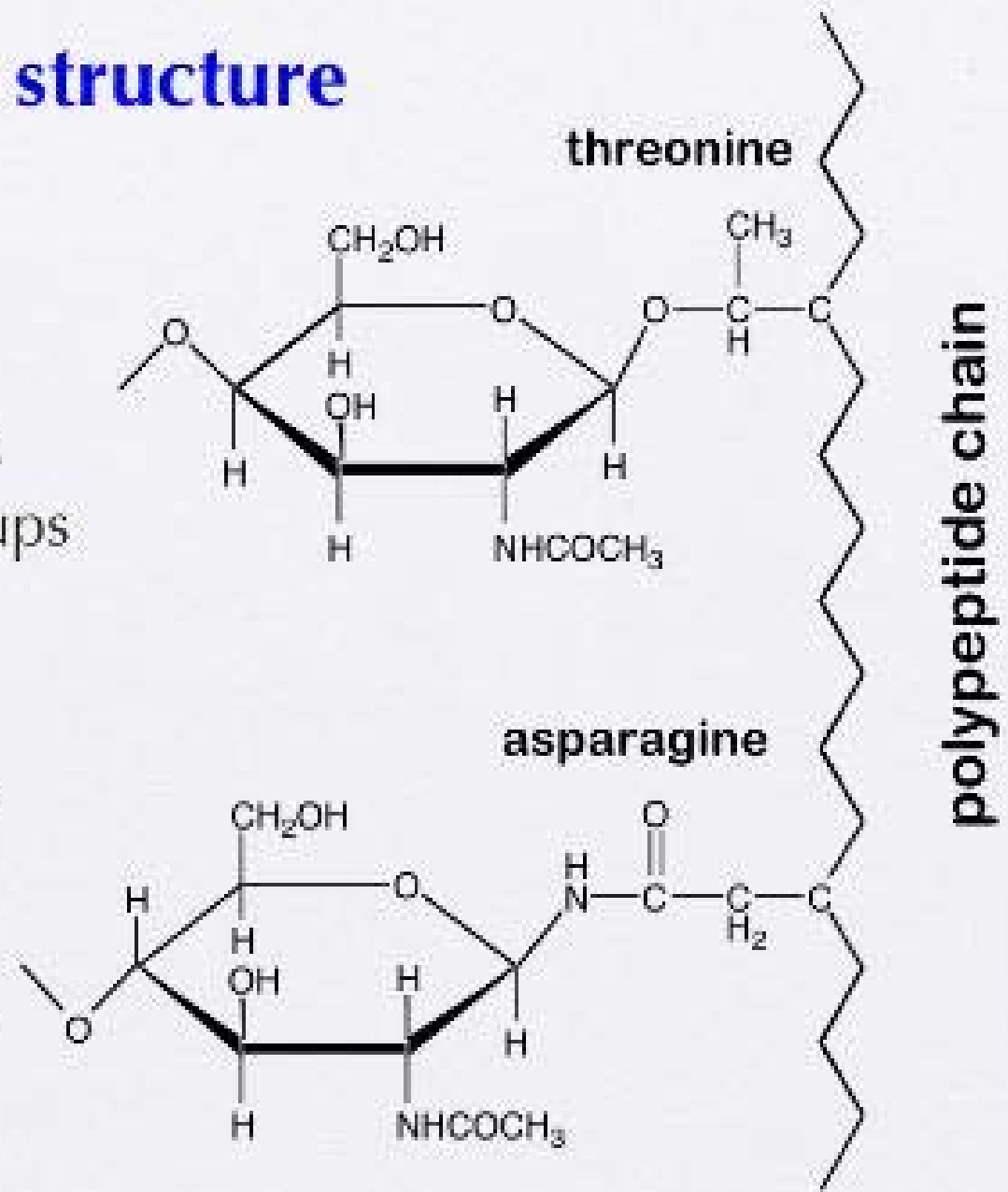
- ❑ **Heteropolizaharidele (heteropoliglicanii)** – conțin două sau mai multe tipuri de unități monomerice, de regulă derivați ai monozaharidelor care se repetă în mod regulat. În această clasă sunt incluse mucopolizaharidele acide (glicozaminoglicanii) și glicoproteinele.
- **Glicozaminoglicanii (MPZ)** – sunt în general polizaharide de structură prezente în țesuturile animale, caracterizând diversele tipuri de țesut conjunctiv. Ele contribuie la reținerea apei în mediul interstițial, iar unele joacă rol în legarea ionilor de calciu.
 - Acidul hialuronic – este prezent în cordonul ombilical, în corpul vitros, în substanța fundamentală a țesutului conjunctiv lax, în lichidul sinovial.
 - Condroitinsulfatii – în țesutul cartilagos
 - Dermatansulfatul – prezent în piele, dar și în tendoane și cartilaje. Concentrația sa crește cu vârsta.
 - Keratansulfatul – prezent în cornee și în țesutul cartilagos
 - Heparina – este un produs de secreție al mastocitelor; este un anticoagulant prin exercitarea unei acțiuni antitrombinice. Prin caracterul său puternic electronegativ crește negativitatea vaselor sanguine prevenind formarea de trombi.
- **Glicoproteinele** – sunt compuși protein-polizaharidici produși în țesuturi și sunt prezente în secrețiile mucoase, în cadrul globulinelor plasmatiche, la suprafața hematiilor ca substanțe de grup sanguin, respectiv constituie structura unor hormoni – gonadotropi, FSH, LH, precum și TSH. Componenta glucidică este alcătuită din hexoze (galactoza), hexozamine, acid sialic (prezent și în structuri ca ganglioizidele sistemului nervos).

Glycoprotein structure

Linking sugars to proteins.

O-glycosidic bonds using hydroxyl groups of serine and threonine

N-glycosidic bonds using side chain amide nitrogen of asparagine residue



LIPIDE

Definiție: lipidele sunt substanțe organice naturale, heterogene ca structură și proprietăți fizico – chimice cu răspândire universală în toate organismele vii și cu o mare însemnătate biologică. Diferă de glucide și proteine prin solubilitatea în solvenți organici și insolubilitatea în apă și soluții de săruri minerale.

- În organism, lipidele îndeplinesc **funcții** variate:
 - Pot fi utilizate ca sursă imediată de energie în aerobioză (9 kcal / g)
 - Constituie forme de realizare a depozitelor de energie (țesut adipos – TG)
 - Reprezintă componente ale membranelor celulare
 - Contribuie la vehicularea anumitor substanțe cu caracter hidrofob (vitamine, hormoni)
 - Unele au proprietăți tensioactive (menținerea integrității alveolelor pulmonare) - surfactant
 - Sunt componente protective ale peretelui celular pentru anumite celule
 - Unele lipide îndeplinesc rol funcțional (vitamine, hormoni)

Clasificarea lipidelor

- ❑ D.p.d.v. chimic, lipidele sunt în majoritate esteri
 - Lipide simple: gliceride, ceride (după natura alcoolului) – C, H, O
 - Lipide complexe: glicerofosfolipide, sfingolipide – N, P, S
 - Lipide derivate: alcooli grași, alcooli alifatici superiori, compuși steranici, carotenoizi, vitamine liposolubile
- ❑ D.p.d.v. al rolului lipidelor din organism se mai pot împărți în:
 - Lipide de rezervă
 - Lipide de constituție

CONSTITUENȚII MOLECULELOR LIPIDICE

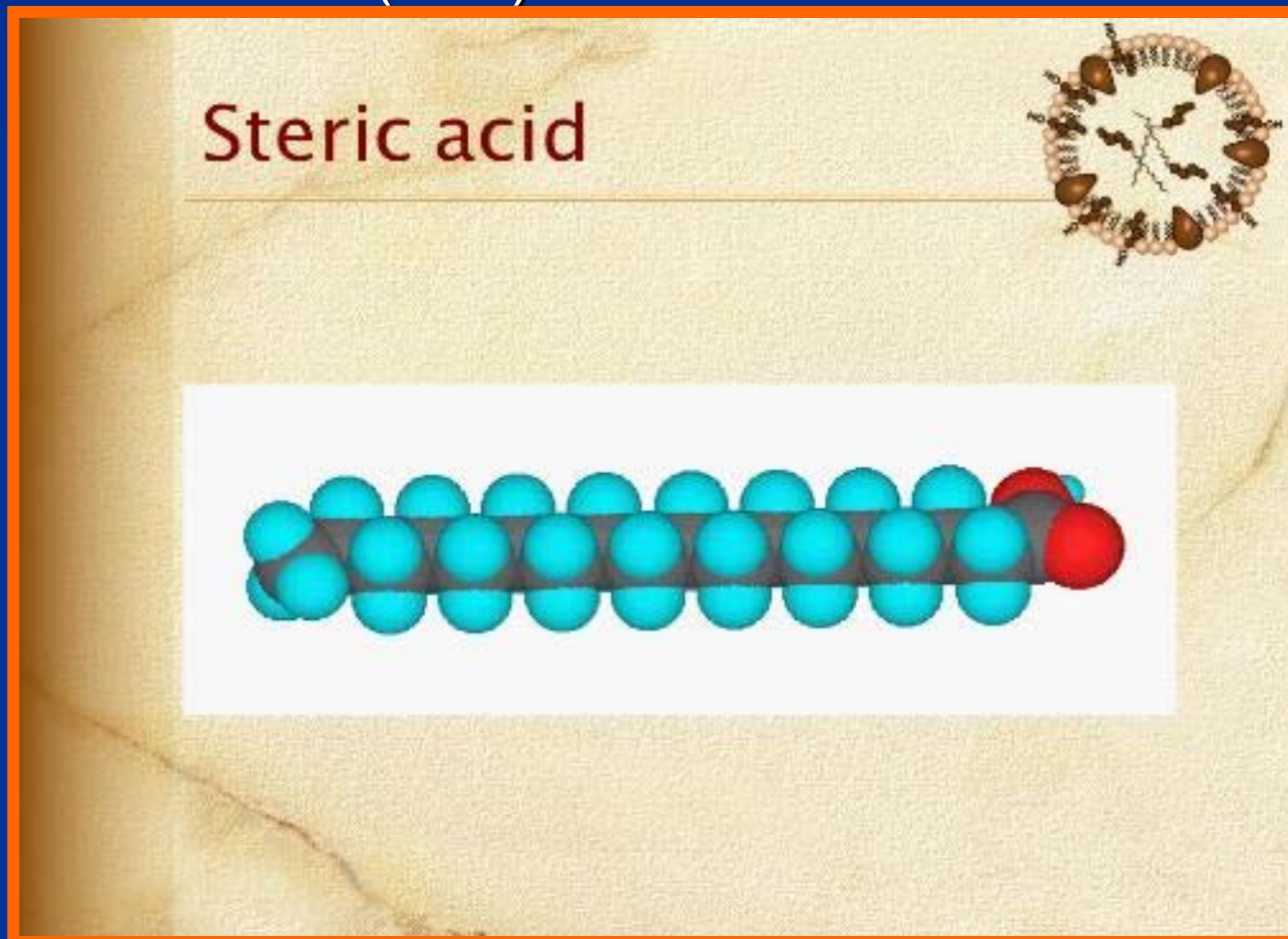
- ❑ Sunt acizi grași și alcooli

Acizii grași

- Sunt compuși de bază ai lipidelor; există peste 70 de AG (majoritatea cu număr par de atomi de carbon, cu catenă liniară; există și acizi grași cu număr impar de atomi de carbon, cu catene ramificate, ciclice, etc.)
- Clasificarea AG:
 - acizi grași saturați
 - acizi grași nesaturați
 - acizi grași mononesaturați
 - acizi grași polinesaturați
 - acizi grași hidroxilați
 - acizi grași ciclici

■ Acizi grași saturați:

- catenă liniară
- formula generală: **$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, $n = 2 - 30$**
- cel mai frecvent: acidul stearic (18C), acidul palmitic (16C), acid miristic (14C)



Some common fatty acids

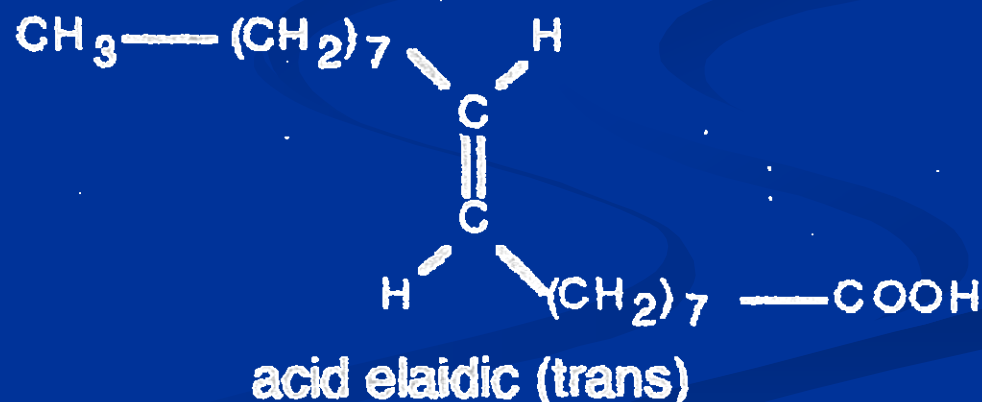
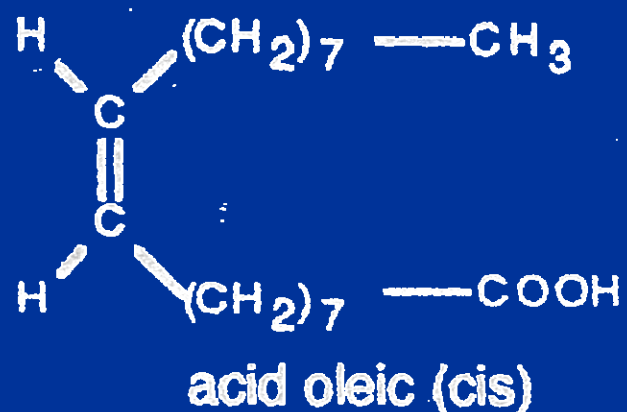


Common name	IUPAC name	MP $^{\circ}\text{C}$	Formula
Lauric	n-dodecanoic	44	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$
Palmitic	n-hexadecanoic	63	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
Stearic	n-octadecanoic	70	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
Palmitoleic	cis-9-hexadecenoic	0	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$
Oleic	cis-9-octadecenoic	16	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
Linoleic	cis,cis,9,12-octadecadienoic	5	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$

Presence of double bonds reduces melting point. In nature, all double bonds are 'cis.'

■ Acizi grași nesaturați:

- mononesaturați (cu o singură dublă legătură) – $C_n:m$ (n = nr. atomi de C, m = poziția aceluia carbon de la care pornește dubla legătură)
 - exemplu: **acidul oleic (C18:9)** – mai răspândit în regnul vegetal; forma cis este lichidă, forma trans se numește **acid elaidic** (solid; produs de sinteză); **acidul palmitoleic (C16:9)**



■ Acizi grași nesaturați:

- polinesaturați (cu multe duble legături, izolate)
 - exemplu: acidul linoleic (C18:9,12); acidul linolenic (C18:9,12,15); acidul arahidonic (C20:5,8,11,14)
 - importanța lor constă în faptul că nu pot fi sintetizați în organismul uman și deci aportul lor este indispensabil
 - lipsa lor duce la întârzieri în dezvoltare, căderea părului, tulburări de reproducere. Se mai numesc **ACIZI GRAȘI ESENȚIALI**
 - Sunt componente de bază ale membranelor celulare și mitocondriilor
 - Sunt precursori ai **prostaglandinelor (PG)**

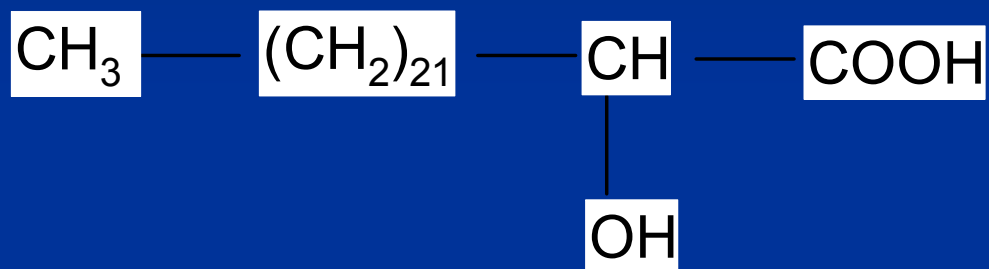
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ – acid linoleic

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ – acid linolenic

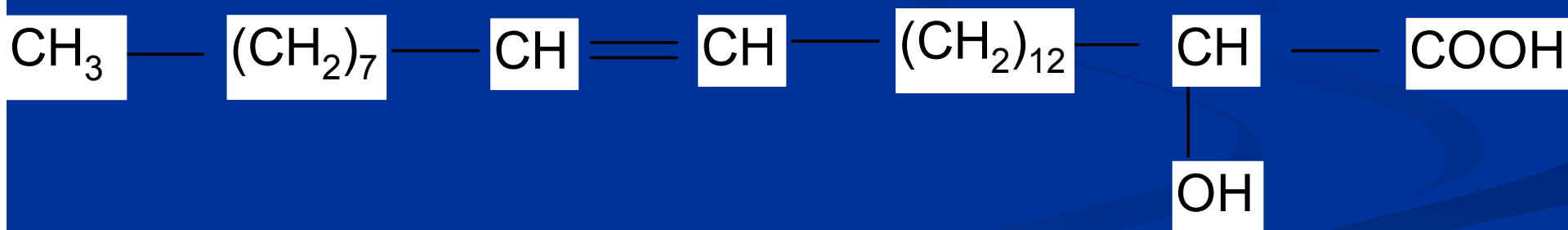
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ – acid arachidonic

■ Acizi grași hidroxiilați:

- Rari și conțin în lanțul lor saturat sau nesaturat o funcție **hidroxil** secundară
- Exemplu: **acidul cerebronic (24C)**, **acidul hidroxinervonic (24C + o dublă legătură)** și se găsesc în cerebrozide



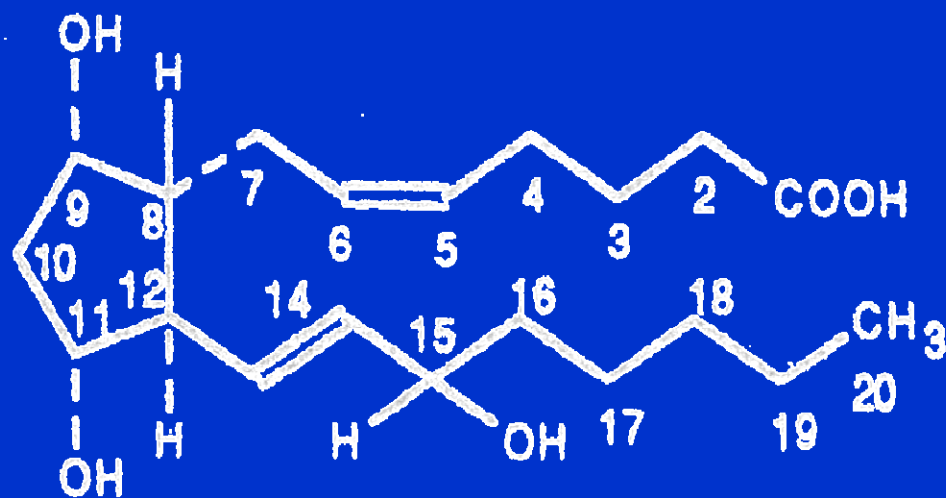
acidul cerebronic



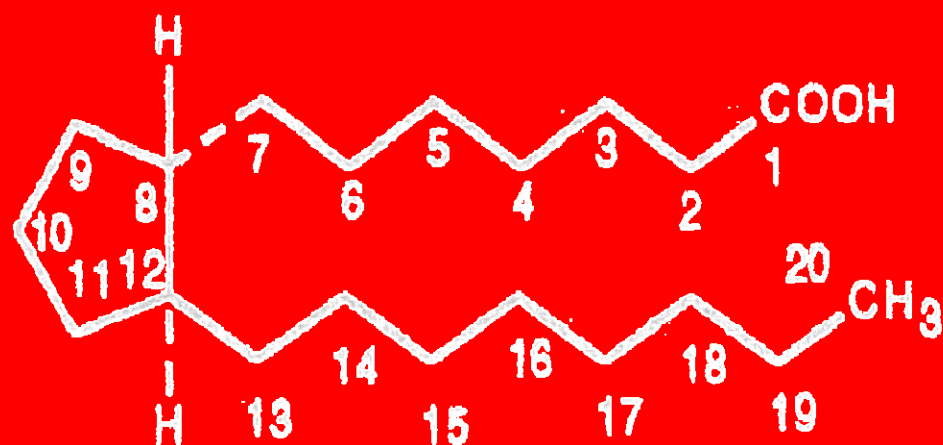
acidul hidroxinervonic

■ Acizi grași ciclici:

- Cei mai importanți sunt prostaglandinele, identificate pentru prima oară în lichidul seminal uman (la începutul secolului XX); structura lor – anii 60
- Se sintetizează din acizi grași nesaturați (seriile acid linoleic, linolenic)
- Denumirea lor provine de la „acidul prostanoic” (20C + un ciclu pentaatomic C8 – C12)
- Rol funcțional: semnificație de hormoni, mai ales cu acțiune locală.
- Există mai multe serii de prostaglandine: **A – H** (mai răspândite în organism: PG E, Pg F)



PGF₂α



Acid prostanoic

■ Acizi grași ciclici:

■ Rolul prostaglandinelor

- Stimularea contracției musculaturii netede
- Reglarea producerii de hormoni steroizi
- Inhibiția secreției gastrice
- Inhibiția lipazelor hormon-sensibile
- Inhibiția / stimularea agregării plachetare
- Reglarea transmiterii nervoase
- Medierea răspunsului inflamator

Proprietăți fizice ale acizilor grași

- Substanțe solide, excepție primii trei acizi din clasa celor saturați care sunt lichizi
- Cei solizi au structură cristalină
- Temperaturile de topire și fierbere *cresc în concordanță cu creșterea masei moleculare*
- Cei cu lanț scurt (până la C12) sunt solubili în apă (absorbție diferită față de cei cu lanț lung)
- Toți sunt solubili în solvenți organici

■ Proprietăți chimice

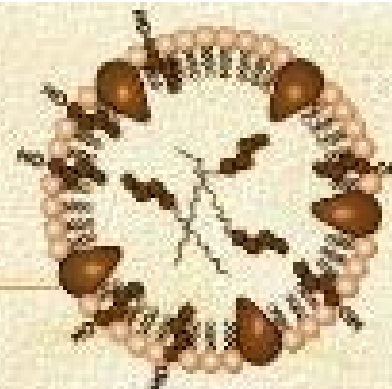
■ Reacțiile funcției acide

- Reacționează cu bazele – **săruri sau săpunuri**
- Săpunurile **scad tensiunea superficială** a soluțiilor și se comportă ca excelenți agenți de emulsionare
- Dau naștere la esteri împreună cu alcooli
- Cu aminele – legături de tip amidă substituită

■ Reacțiile lanțului alifatic

- Cei saturați sunt foarte puțin oxidabili, cei nesaturați pot fi oxidați in vivo: beta-oxidarea
- Acizii grași nesaturați dau acizi grași saturați prin adiție de H catalitic (nichel, platină, paladiu) – ex: acidul oleic trece în acid stearic
- Acizii grași nesaturați dau reacții de adiție și cu halogenii (Cl, Br, I)

Reactions of fatty acids



React like any other carboxylic acid.

Esterification



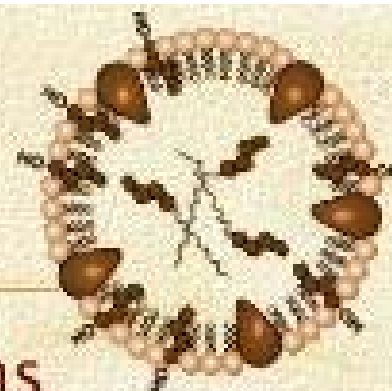
Hydrolysis



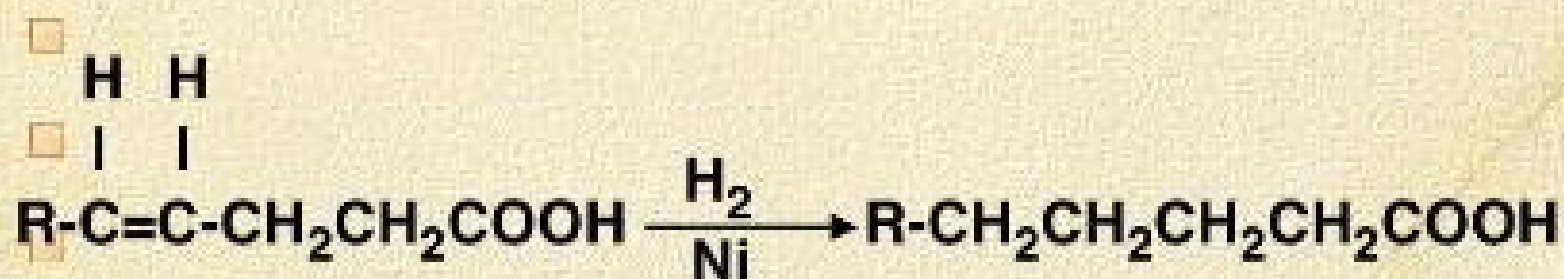
Acid-base



Reactions of unsaturated fatty acids



- They can undergo the same reactions.
- Will also undergo addition.
- Most common addition is hydrogenation.



- Used to convert vegetable oils to margarine. It is during hydrogenation that trans fatty acids can be produced.

Alcoolii din constituția lipidelor

■ Clasificare:

- Alcoolii alifatici neazotați
- Aminoalcooli (alcooli alifatici azotați)
- Alcoolii ciclici

■ Alcoolii alifatici neazotați

- Glicerolul (propantriolul) – cel mai răspândit
- Lichid cristalizabil, incolor, vâscos, gust dulceag, ușor solubil în apă, greu solubil în benzen și cloroform
- Prin încălzire energetică trece în acroleină (aldehidă acrilică) !! reacție de recunoaștere
- În organism apare sub formă de esteri (nu apare liber) – în catabolismul glucozei; !!! leg G -L
- Provin prin aport exogen și prin sinteză în organism
- Alți alcooli superiori (C16 – C32) – în formarea cerurilor

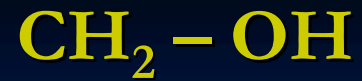
■ Aminoalcooli

- Importanți – colamina, colina, serina [hidroxiaminoacid] (formează glicero-fosfolipide – esterificare H_3PO_4)
- Esterul acetic al colinei = **acetilcolina(Ach)**, foarte important pentru că acționează ca **mediator chimic** în procesul de transmitere a influxului (sinapse placă musculară)
- **Sfingozina** și forma saturată - **dihidrosfingozina** se găsesc alături în țesutul cerebral și medular

■ Alcoolii ciclici

- **Inozitolul** – cel natural se mai numește și mezoinozitol
- Alcoolii policiclici se numesc **steroli** (vezi compuși steroidici)

Glicerolul:

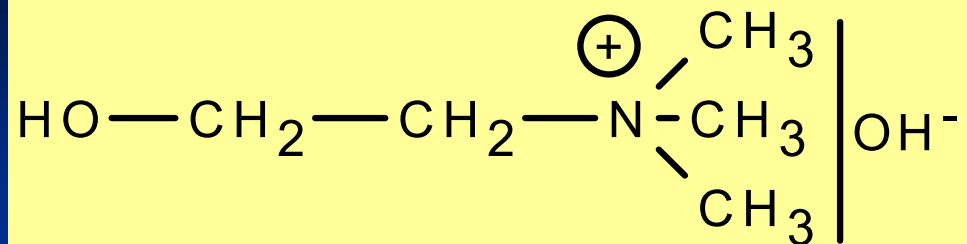


Serina:

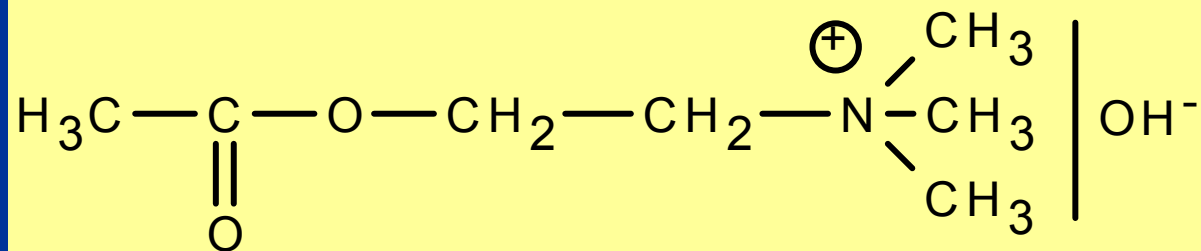


Colamina:





colină



acetilcolină

PRINCIPALELE CATEGORII DE LIPIDE

Lipide simple

■ Acilgliceroli

- Sunt esteri ai acizilor grași cu glicerolul; cei mai răspândiți = **triacilglicerolii**; (denumiți și TG, grăsimi neutre)
- Proprietăți
 - Solubili în solvenți organici, insolubili în apă
 - În funcție de gradul de consistență avem: **grăsimi** (solizi) și unturi (origine animală), seuri (animale), uleiuri (vegetale) = lichizi.
 - Punctul de topire depinde de natura acidului gras component (acizi grași saturați = puncte de topire mai ridicate)
 - Se caracterizează prin
 - „interval de topire” (grăsimile naturale = amestecuri)
 - „indice de saponificare” – hidroliză alcalină KOH, NaOH; „indice de iod” – aprecierea numărului de duble legături
 - hidrogenarea – obținerea de grăsimi lichide

Acilglicerolii pot fi:

- Simpli: esterificarea glicerolului se face cu același acid gras
- Micști: esterificarea se realizează cu doi sau trei acizi grași diferiți

■ rol

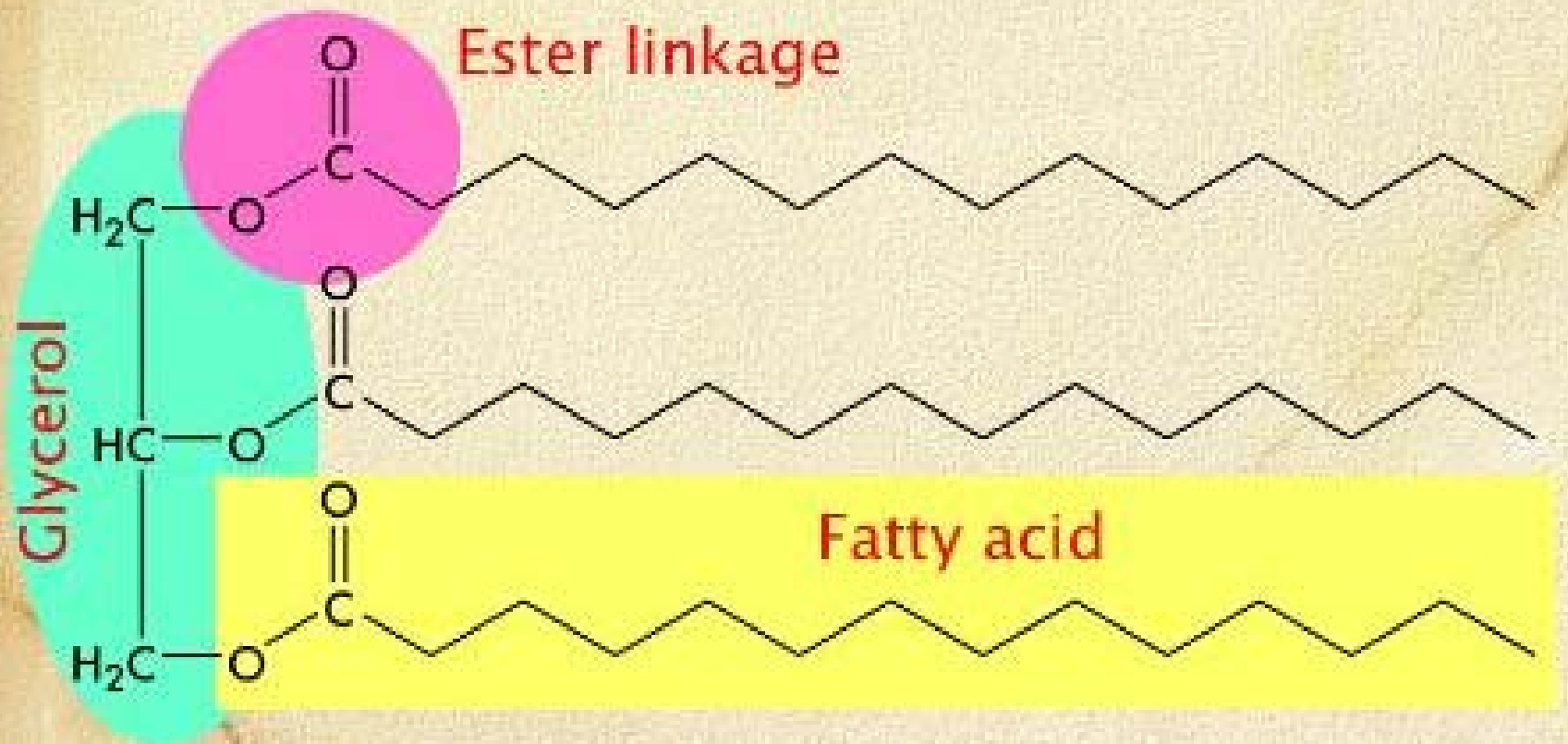
- rezerve de energie
- izolatori mecanici și termici cu rol de protecție
- combinați cu proteinele = formă de transport (LP)

■ Ceride

- Au structură asemănătoare cu acilglicerolii, doar că în locul glicerolului se află un alcool cu masă moleculară mare (16 – 32 C)
- Au fost identificate în regnul vegetal și membranele hematiilor

Neutral glycerides

An example of a triglyceride.



■ Lipide complexe

A. Glicerofosfolipide – toate conțin **P (\pm N)** – sunt derivați ai glicerolului, structura de bază = acid fosfatidic, intră în constituția membranelor celulare și intracelulare și au caracter amfoter. Rolul lor constă în: sunt agenți activi de suprafață (intră în structura membranelor, permeabilitate selectivă), sunt agenți de emulsionare, solubilizare + transport de lipide în mediu apos.

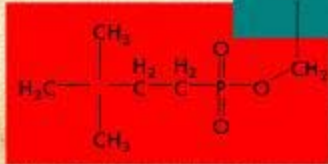
■ *GPL cu azot*

- Lecitine – prezente în mitocondrii și microzomi, în gălbenușul de ou, țesut cerebral, măduva osoasă, ficat; scindate de fosfolipaze.
- Cefaline – predomină în creier (13%), ficat (6%), rinichi (3%), mușchi (1%).
- Serincefaline – în creier (50% din totalul de glicerofosfolipide)
- Plasmalogene

Phosphoglycerides



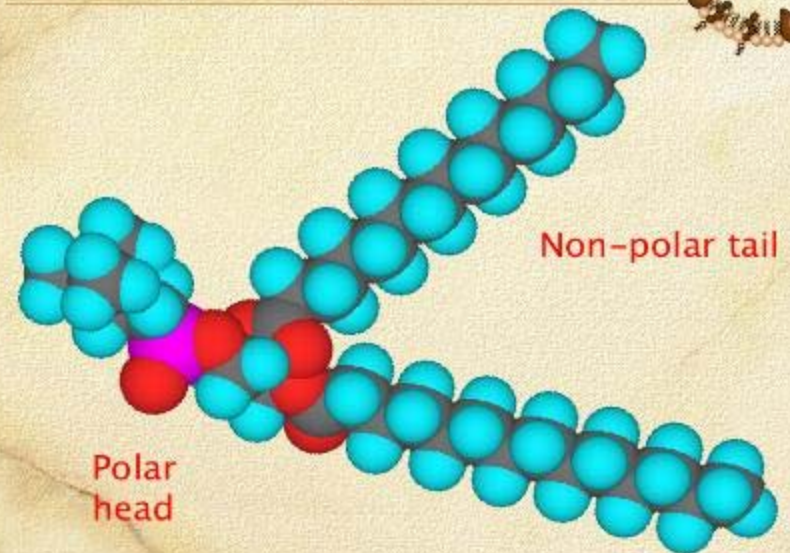
Lecithin – phosphatidylcholine



Non-polar tail

Polar head

Lecithin



Non-polar tail

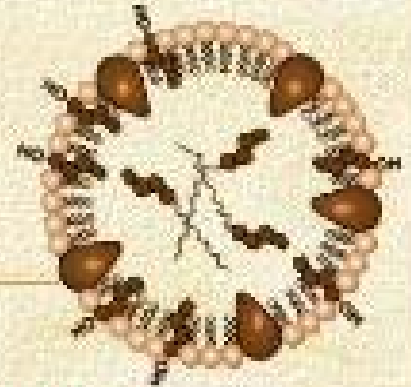
Polar head

- ***GPL fără azot*** – au fost descoperite prima oară în frunzele de varză, ulterior în țesutul nervos și în ficat.
- Acizi fosfatidici – precursori în sinteza lipidelor
- Inozitfosfatide – în mușchi și miocard, creier
- Cardiolipine - miocard bovin, mușchi scheletici, ficat, creier; plante, bacterii

B. Sfingolipide – predomină în țesutul nervos, mai ales cele cu fosfor, iar cele fără fosfor în creier, ficat, mușchi, splină, derivă din sfingozină (amino – alcool).

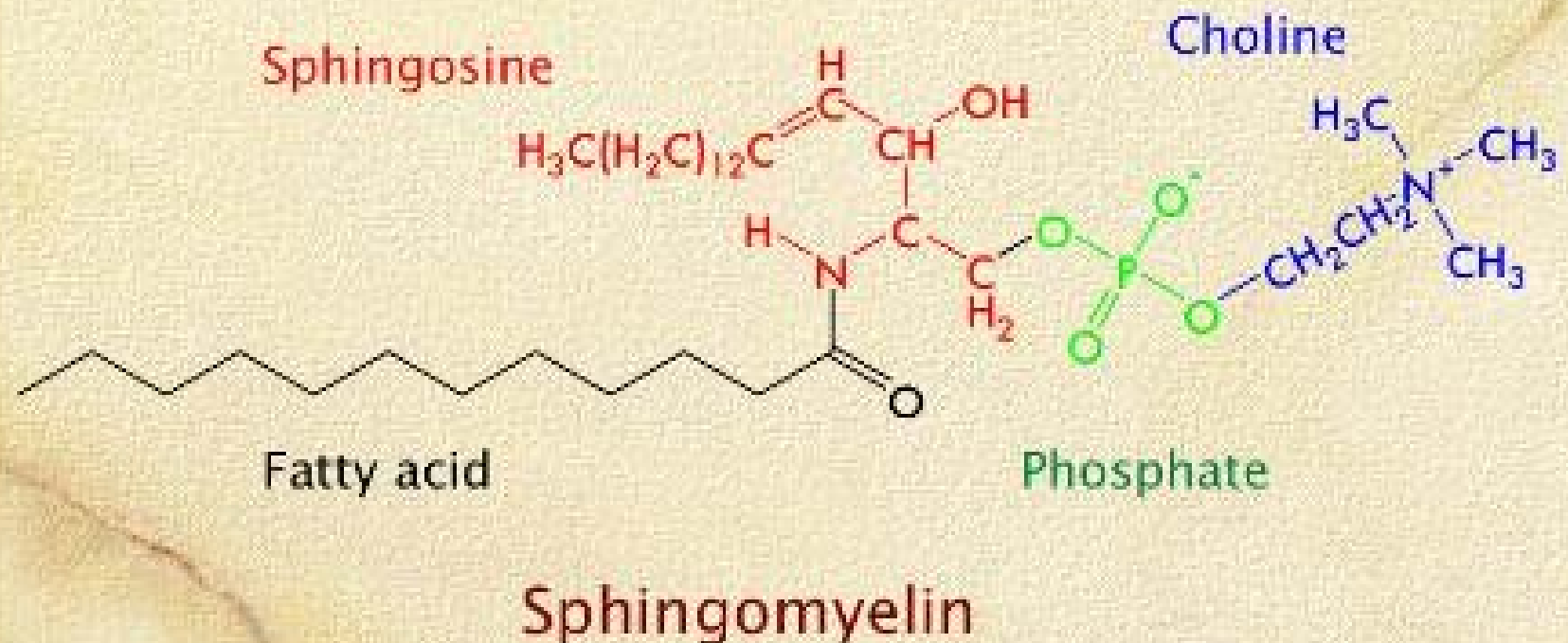
- **Cu fosfor** – sunt importante, intră în structura tecii de mielină rezultă izolator în anumite stări patologice ele se acumulează în organism
 - Exemplu: Sfingomieline
- **Fără fosfor**
 - Ceramide = intermediari pentru sfingolipide
 - Cerebrozide - conțin hexoze
 - Sulfatide – se găsesc exclusiv în țesutul nervos
 - Gangliozide – se găsesc în creier, ganglioni, splină, eritrocite, sunt bogate în glucide, au rol important în transmiterea impulsului nervos; unele dintre ele, împreună cu cerebrozidele sunt implicate în specificitatea de grup sanguin.

Nonglycerol lipids

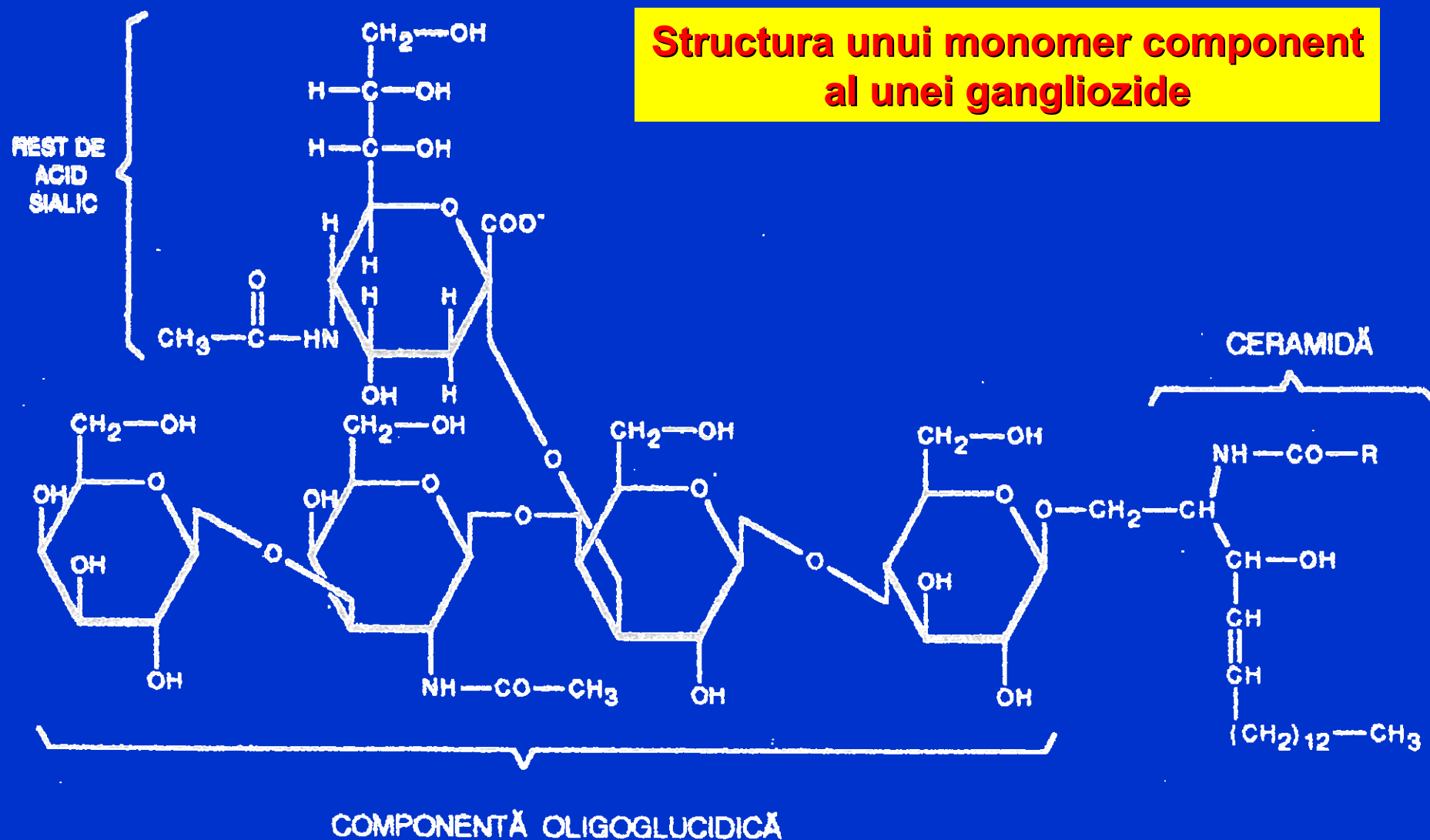


Sphingolipids

- A type of phospholipid NOT derived from fat.
- Used primarily in nerve tissue - myelin sheath.
- In people, 25% of all lipids are sphingolipids.

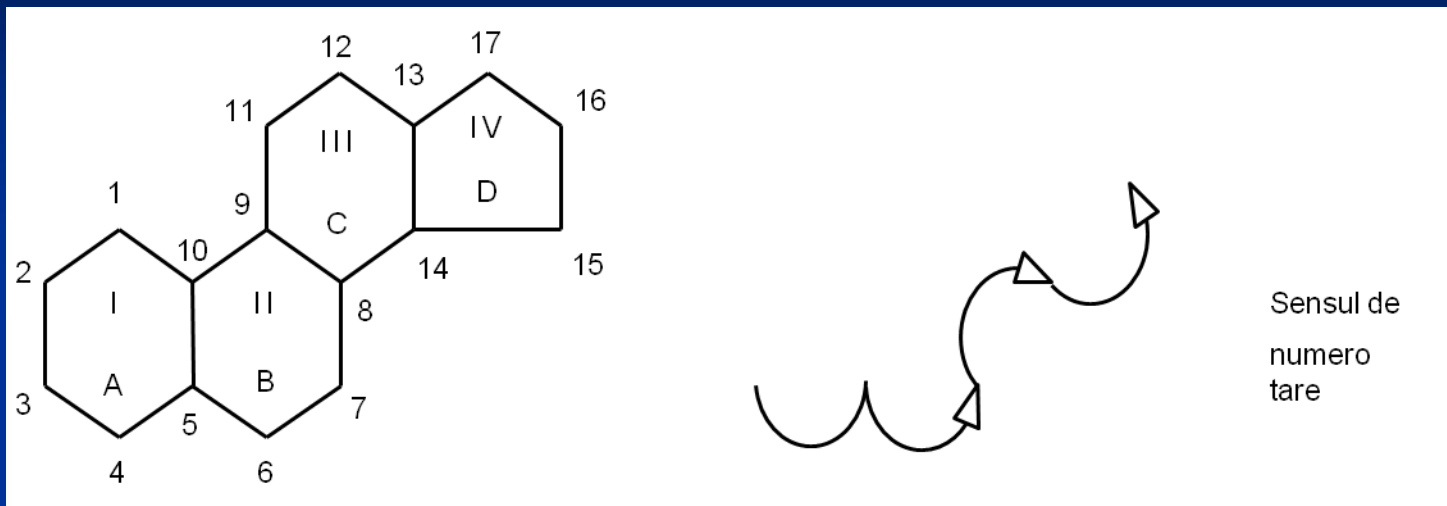


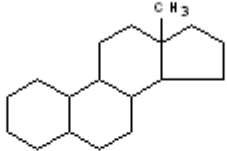
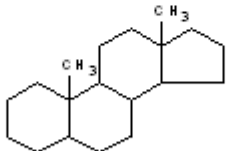
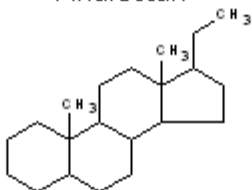
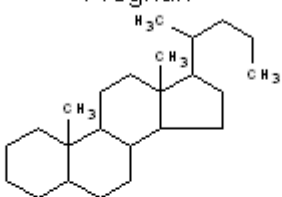
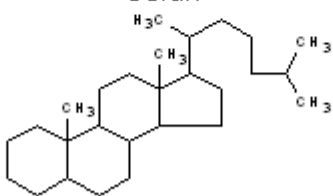
**Structura unui monomer component
al unei ganglioze**



Compuși steroidici

- **Definiție:** sunt **clase de substanțe naturale** cu caractere de solubilitate proprii lipidelor. În această clasă sunt cuprinși compuși: **steroli, acizi biliari, hormoni sexuali, hormoni corticosuprarenalieni, provitaminele D.**
- **Structură:**
 - Provine de la **steran ($C_{17}H_{28}$)** (perhidrociclo-pentanofenantren)
 - Cei care au același gen de acțiune biologică au structuri înrudite și cuprind același număr de atomi de carbon
 - Hidrocarburi de bază de la care derivă principalele categorii de steroizi naturali:
 - **Estran** → **hormoni estrogeni**
 - **Androstan** → **hormoni androgeni**
 - **Pregnan** → **hormoni corticosteroizi și gestageni**
 - **Colan** → **acizi biliari**
 - **Colestan** → **colesterol și alți steroli animalii**



Număr de atomi de carbon in moleculă	Hidrocarbura de bază	Compușii naturali derivați
C ₁₈	 <p>Estran</p>	Hormoni estrogeni
C ₁₉	 <p>Androstan</p>	Hormoni androgeni
C ₂₁	 <p>Pregnan</p>	Hormoni corticosteroizi și gestageni
C ₂₄	 <p>Colan</p>	Acizi biliari
C ₂₇	 <p>Colestan</p>	Colesterolul și alți steroli animali

Steroli (ex: colesterol)

- Prezent abundant liber sau esterificat în țesutul nervos, bilă (6 g / l), gălbenuș de ou
- Caracteristic: 27 atomi de C, este un alcool ciclic nesaturat: $C_{27}H_{45}-OH$
- Aport exogen și sinteză endogenă la nivelul ficatului și glandelor suprarenale
- În sânge are o concentrație de 150-250 mg / 100 ml
 - 1 / 3 liber
 - 2 / 3 esterificat (β – LP)
- Proprietăți: solid, cristalin, insolubil în apă, solubil în solvenți organici, punct de topire = $148,5^{\circ}C$
- Rol biochimic:
 - Participă la formarea structurilor membranelor, lipoproteinelor plasmatic
 - Precursor al acizilor biliari, hormonilor steroanici
 - Precursor al vitaminei D3
 - Participă la emulsionarea lipidelor la nivelul intestinului



Cholesterol

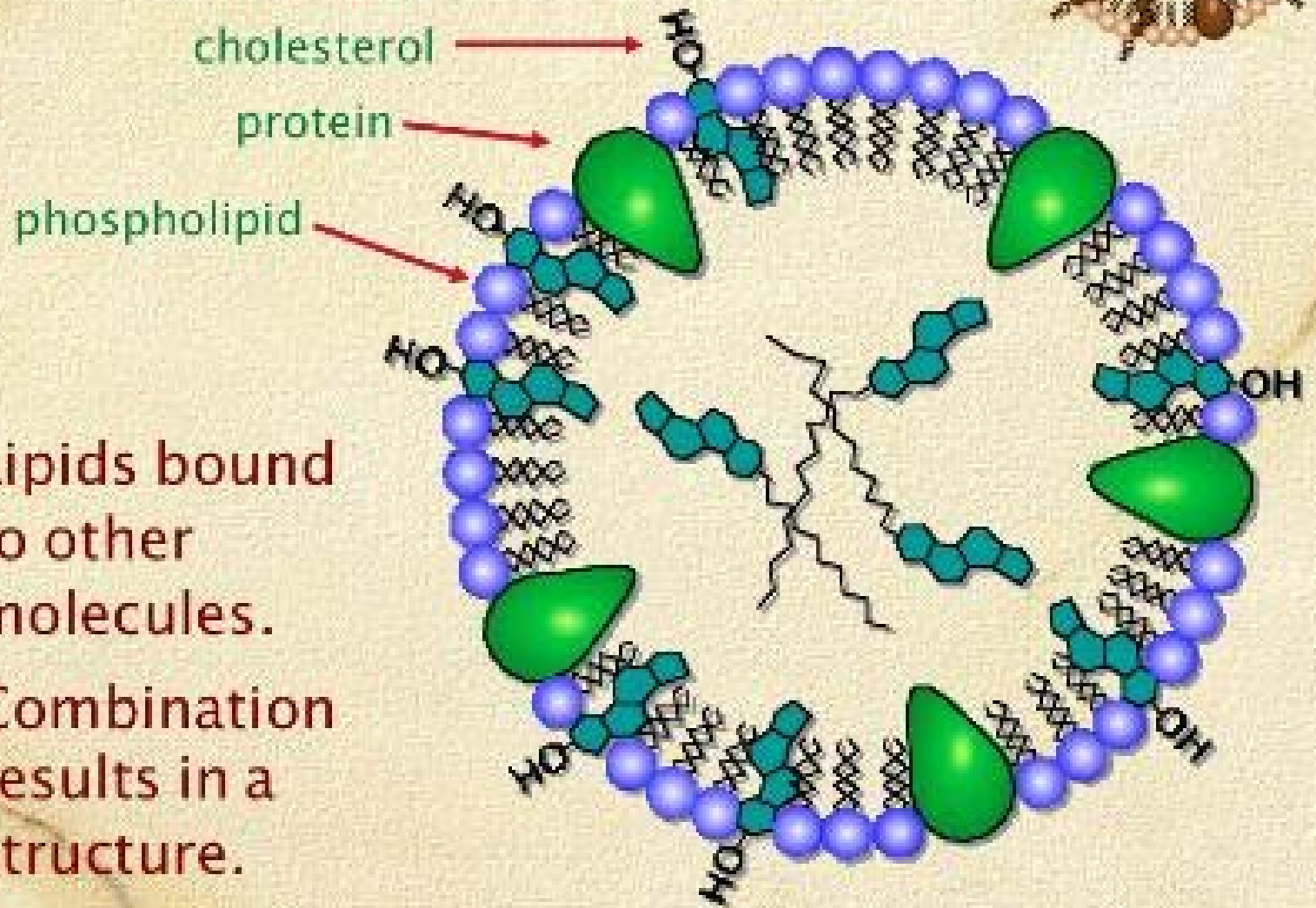
Derivați biologici ai sterolilor

- **Vitaminele D (calciferoli)** – au înrudire genetică cu sterolii, nu sunt compuși steroidici propriu-ziși. Provitaminele D sunt steroli.
- **Hormonii steroizi**
- **Acizii biliari**
 - Nu sunt lipide propriu-zise
 - Sub formă de săruri alcaline, prin intermediul bilei ajung în intestin unde intervin în digestia și absorbția lipidelor
 - Precursorul lor este **colesterolul** (50% din colesterolul sintetizat în organism este transformat în acizi biliari)
 - **Acizi biliari primari** – sintetizați în celula hepatică (acid colic, acid chenodeoxicolic)
 - **Acizi biliari secundari** – cei primari modificați datorită florei intestinale în intestin (acid deoxicolic, acid litocolic)
 - **Acizii colic și chenodeoxicolic** se pot conjuga în ficat cu alcooli (glicocolic, taurocolic) → în bilă unde se transformă în **săruri biliare** (de Na^+ , K^+) → în intestin => acizi biliari secundari
 - Proprietăți tensioactive, ușor solubile în apă → structură tridimensională
 - Reacții de recunoaștere – proba Hay (urină),
 - Acizii biliari sunt prezenți în urină în condiții patologice – în ictere prin obstrucție biliară extrahepatică, ictere parenchimotoase
 - Prezența lor în urină este patologică (ictere!!!).

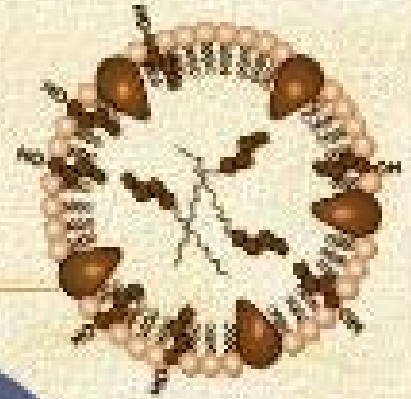
Structuri lipidice cu semnificație biologică particulară

- **Lipoproteinele** – vehicule pentru transportul lipidelor de la intestinul subțire la țesuturi și de la ficat la depozitele de grăsimi ale altor țesuturi
- **Miceliile lipidice** = se formează în soluții apoase, conțin mii de molecule lipidice cu părțile hidrofile expuse la suprafață. Lipidele se pot dispune monostrat sau bistrat.
- **Lipide în membranele celulare**

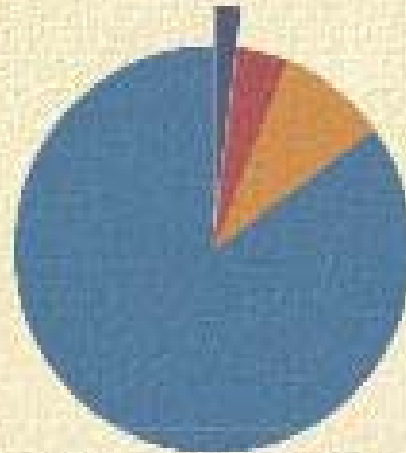
Complex lipids



Composition of complex lipoproteins



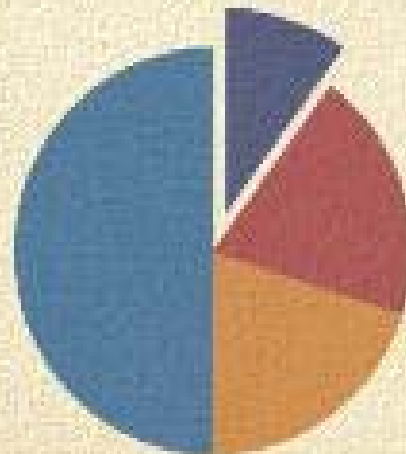
Chylomicron



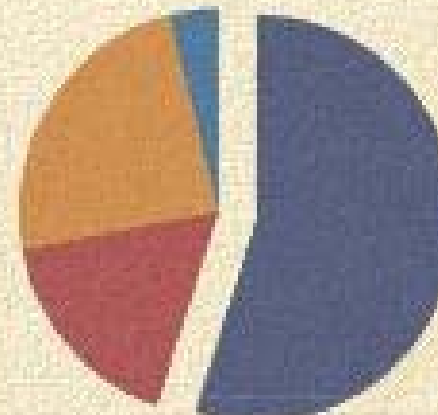
LDL



VLDL

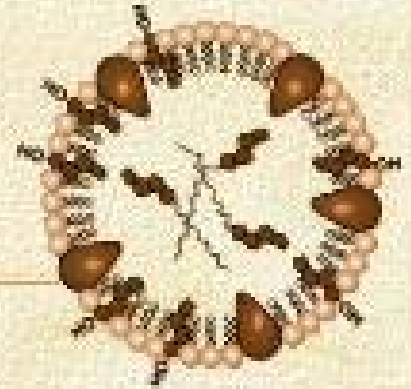


HDL



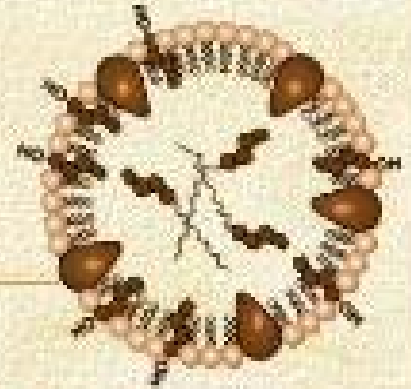
● Protein ● Cholesterol ● Phospholipids ● Triglycerides

Composition of complex lipoproteins



Lipoprotein	Density, g/cm ³	Diameter, nm
Chylomicron	< 0.95	80–500
Very low density	0.95 – 1.006	30–800
Low density	1.006 – 1.063	18–28
High density	1.063 – 1.2	5–12

Function of lipoproteins



Chylomicrons

Transport triglycerides from intestines to other tissue – except kidneys.

VLDL

Bind triglycerides in liver and carry them to fat tissue.

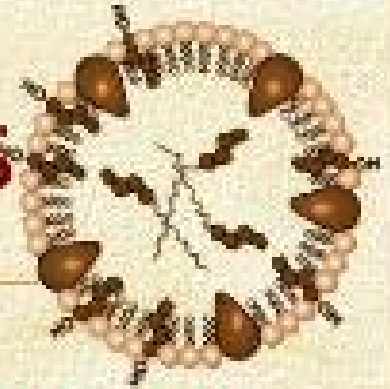
LDL

Carry cholesterol to peripheral tissues

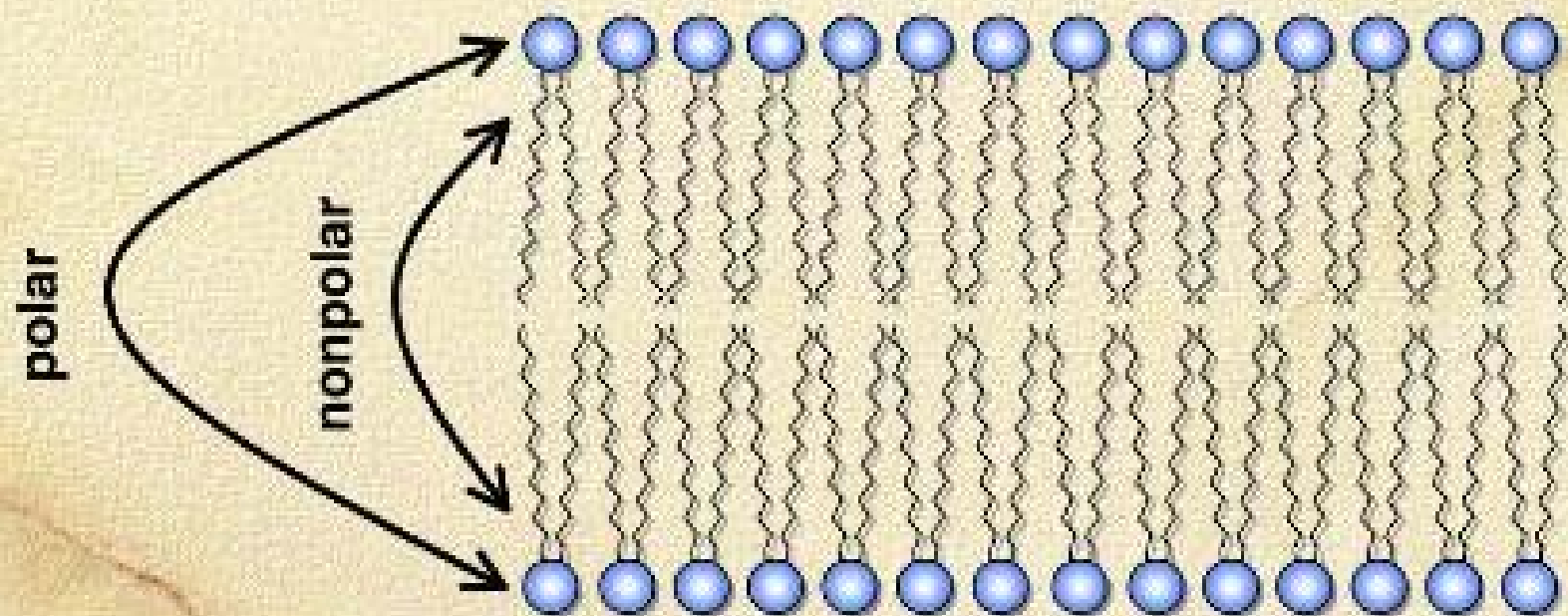
HDL

Bound to plasma cholesterol.
Transport cholesterol to liver.

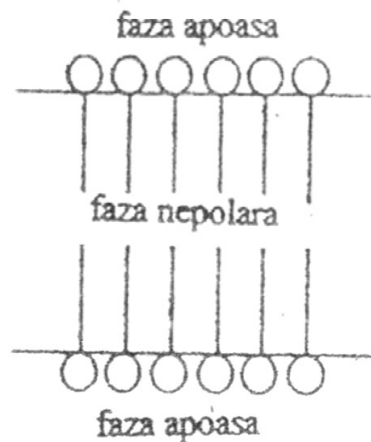
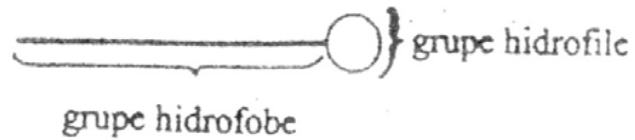
Biological membranes



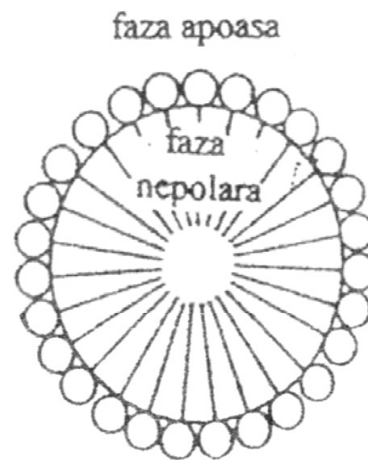
Cell and organelle membranes are composed of two layers – **lipid bilayers**.



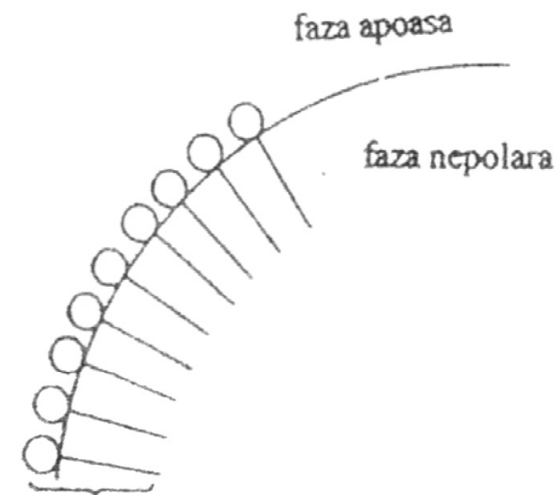
LIPID AMFIPATIC



BISTRAT LIPIDIC



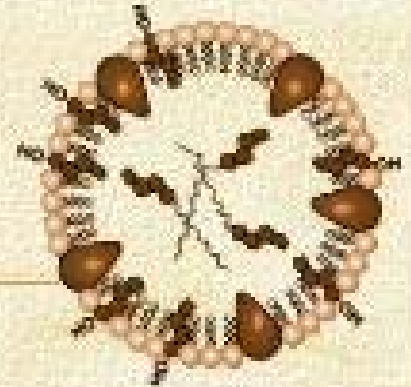
MICELE



EMULSIE IN APA

**Aranjarea lipidelor polare în micelii
și strat dublu**

Mosaic structure of membranes



Components

Peripheral membrane proteins

bound only to one side of membrane.

Integral membrane proteins

imbedded within the membrane.

Both types of proteins can move around on surface of cell.

Proteins don't flip in and out or act like revolving door.

Mosaic structure of membranes

