

25.11.2024

Curs VII – Generalități privind suportul material al funcției biologice

4. Lipidele și rolul lor

Ce sunt lipidele?

Lipidele reprezintă **o clasă** heterogenă din punct de vedere structural **de compuși ce au în comun insolubilitatea în apă**. Lipidele sunt larg răspândite în organismele vii, unde au rol energetic, rol de substanțe de rezervă, rol plastic, precum și rol de material izolant. În mod curent, termenul de *grăsimi* sau *uleiuri* se referă la lipide.

Din punct de vedere structural, lipidele se clasifică în două mari grupe:

A. lipide simple ce se clasifică în:

1. **acilgliceroli – grăsimile animale și uleiurile vegetale ;**
2. ceride;
3. etolide;
4. steride.

B. lipide complexe care la rândul lor se împart în:

1. fosfolipide - glicerofosfatide și sfingofosfatide;
2. glicolipide – glicozilgliceride și glicosfingolipide.

A.1 Acilglicerolii

Lipidele din această clasă, denumite în mod curent **grăsimi** (solide, de origine animală) sau **uleiuri** (lichide, de origine vegetală) **sunt din punct de vedere structural esteri ai acizilor monocarboxilici superiori cu alcoolul trihidroxilic glicerina**.

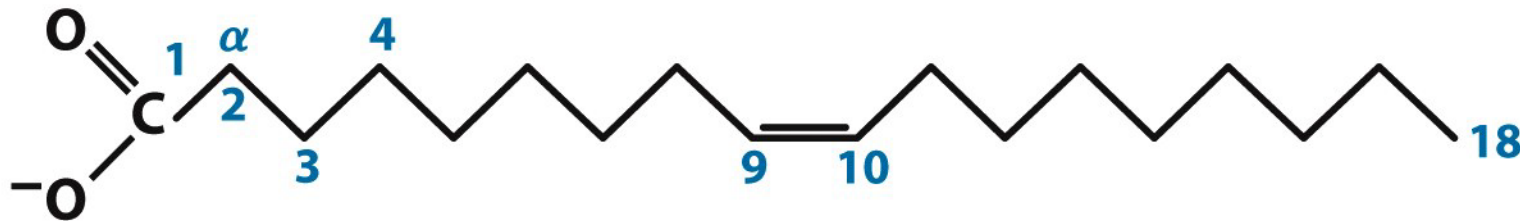
Rolul principal al triacilglicerolilor este de substanțe de rezervă, catena de atomi de C din structura acizilor monocarboxilici din componența lor aflându-se în aceeași stare de oxidare ca și catena din carburanții lichizi ai autovehiculelor. La nivel celular, catenele acizilor monocarboxilici sunt oxidate (reacționează cu O₂), reacția fiind una extrem de exergonică.

A.1 Acilglicerolii

Acizii organici ce intră în structura acilglicerolilor se numesc **acizi grași** și **au următoarele caracteristici structurale**:

- sunt monocarboxilici;
- pot fi saturați sau nesaturați;
- au un număr par și mai mare de 4 de atomi de carbon, dar nu mai mare de 36;
- pot avea catenă normală sau ramificată.

În general, pentru acizii grași se folosesc denumiri uzuale. **Denumirea sistemică** a acizilor grași se realizează **prin adăugarea sufixului -oic la numele catenei de bază** (Ex: acidul cu 10 atomi de C – acid decanoic). Suplimentar, pentru notarea simplificată a acizilor grași se utilizează o convenție în care după litera **C** se notează numărul de atomi de C, după care urmează semnul :, iar apoi se indică numărul de legături duble (dacă acidul gras este saturat se notează 0). Între paranteze rotunde se notează semnul Δ și poziția legăturii duble ca indice, numărând de la atomul de C carboxilic.



Acidul cis-9-octadecenoic sau C18:1(Δ^9)

A.1 Acilglicerolii

Exemple de acizi grași frecvenți întâlniți în structura acilglicerolilor:

A. Acizi grași saturați:

C4:0, Acidul butiric	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
C5:0, Acidul valerianic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$
C6:0, Acidul capronic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
C8:0, Acidul caprilic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
C10:0, Acidul caprinic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
C12:0, Acidul lauric	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
C14:0, Acidul miristic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
C16:0, Acidul palmitic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
C18:0, Acidul stearic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

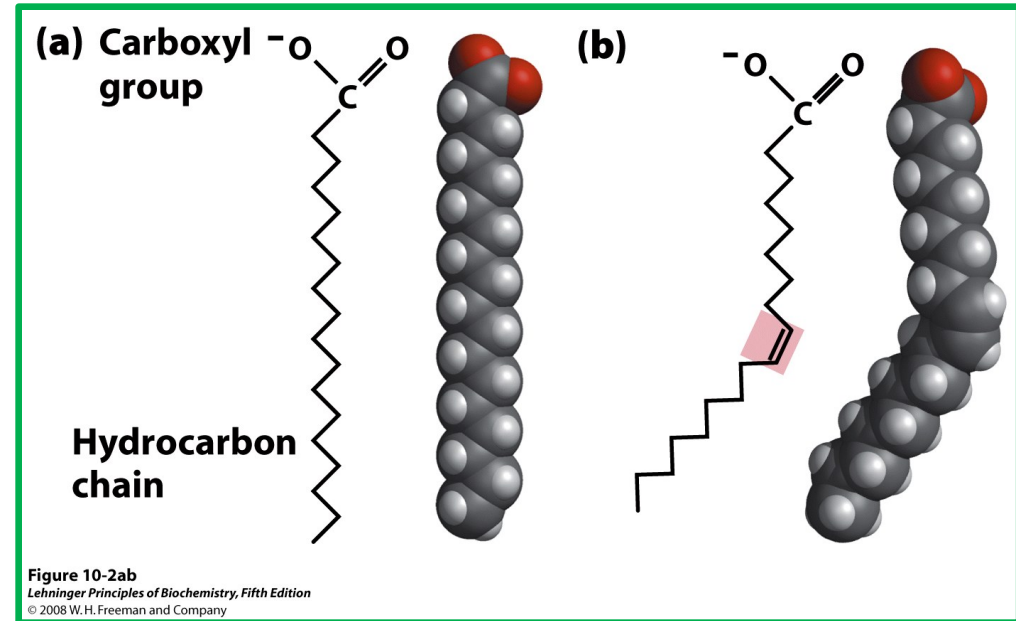
B. Acizi grași nesaturați:

- cu o singură dublă legătură:

C4:1 (Δ^2), Acidul crotonic	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
C16:1 (Δ^9), Acidul palmitoleic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
C18:1 (Δ^9), Acidul oleic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

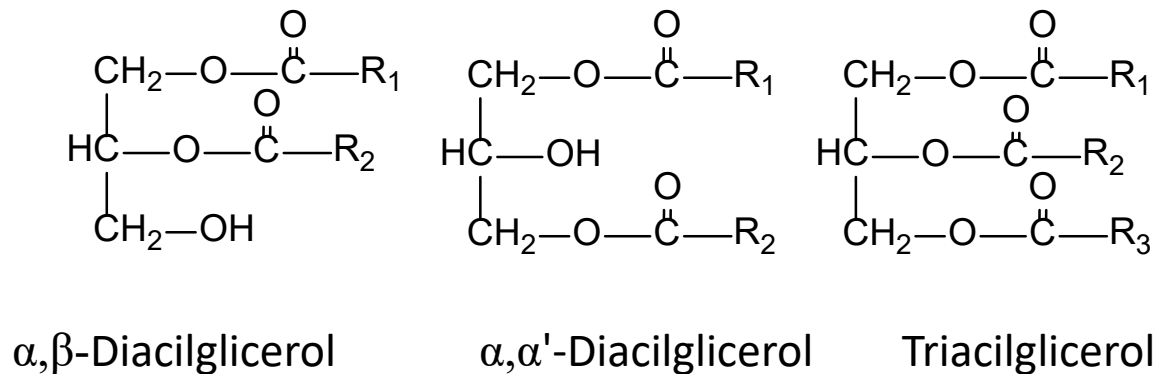
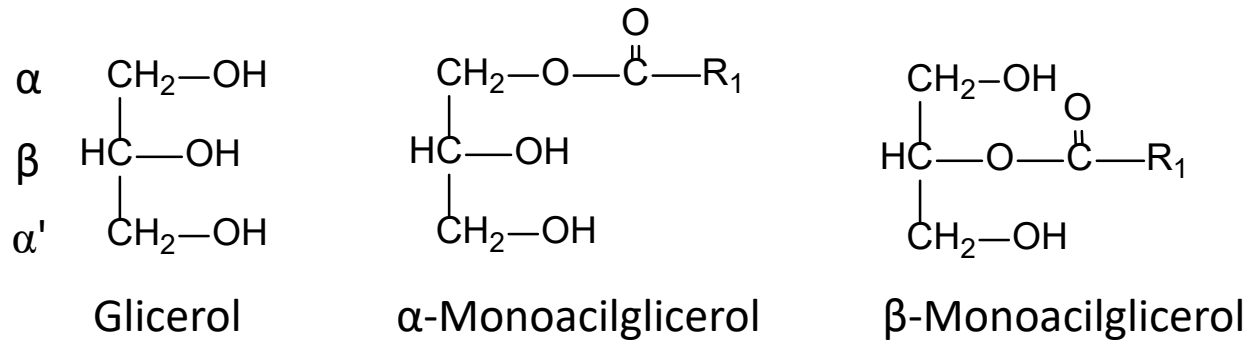
- cu două legături duble:

C18:2 ($\Delta^{9,12}$), Acidul linoleic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
--	---



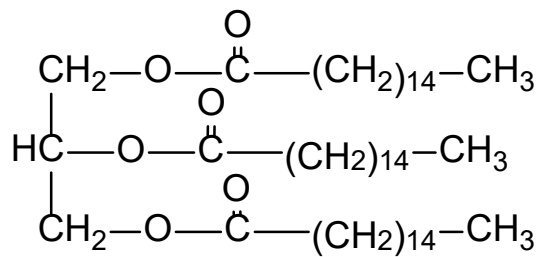
A.1 Acilglicerolii

Glicerina (glicerolul) din structura acilglicerolilor este un alcool trihidroxilic (atomii de carbon se notează cu cifre sau litere ale alfabetului grecesc). Cele 3 grupe -OH din structura pot fi sau nu toate acilate cu acizi grași. Funcție de aceasta, **acilglicerolii se clasifică în monoacilgliceroli, diacilgliceroli sau triacilgliceroli**, cu următoarele structuri:

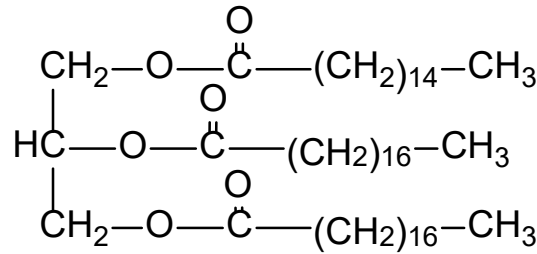


A.1 Acilglicerolii

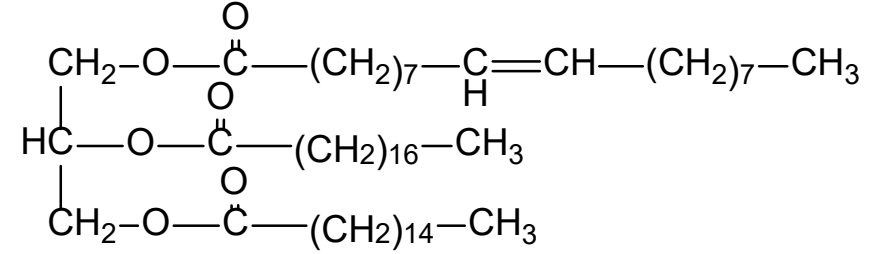
Majoritatea triglicerolilor au în componență cel puțin 2 sau 3 tipuri diferite de acizi grași (saturați sau nesaturați) și sunt denumiți în acord cu poziția lor pe restul de glicerină



Tripalmitoilglicerol



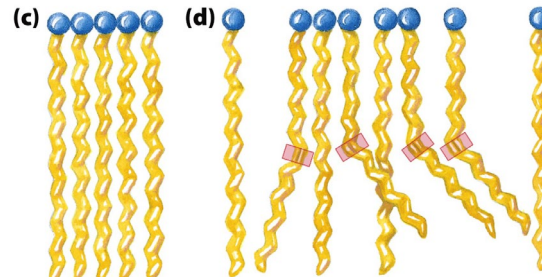
α -Palmitoil- α' - β -distearoilglicerol



α -Oleoil- β -stearoil- α' -palmitoilglicerol

Acilglicerolii de origine animală, în care predomină acizii grași saturați, sunt solizi la temperatura camerei, iar cei de origine vegetală, în care predomină acizii grași nesaturați, sunt lichizi în aceleași condiții. Legăturile duble din acizii grași din acilgliceroli vegetali se pot oxida ușor în prezența oxigenului – se generează aldehide și cetone ce sunt responsabile de mirosul de rânțed.

Pentru stocarea uleiurilor vegetale pe termen lung, acestea sunt hidrogenate parțial – uleiurile devin semi-solide și se obține margarina.



Acizi grași saturați Acizi grași saturați și nesaturați

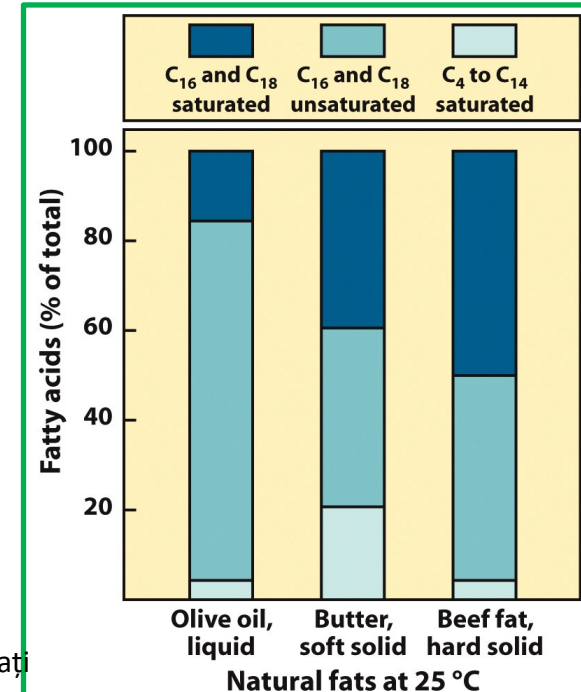
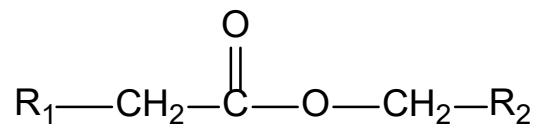


Figure 10-5
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

A.2. Ceridele

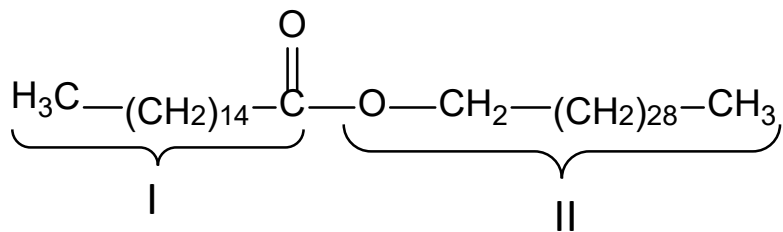
A.2. Ceridele sunt esteri ai acizilor grași superiori (C24–C34) cu alcooli monohidroxic superiori și număr par de atomi de carbon (C14–C34). Majoritatea ceridelor aparțin derivaților alcoolilor alifatici și au următoarea structură generală:



R1 este radicalul acidului gras, iar R2 este radicalul alcoolului alifatic.

Ceridele sunt substanțe de culoare alb-gălbui, unsuroase, solubile în solvenți organici, insolubile în apă, rezistente la acțiunea agenților fizici și chimici, greu hidrolizabile și care nu râncezesc (?). În natură ceridele apar în amestec cu alcooli primari neesterificați cu număr par de atomi de carbon (C22-C32), acizi grași liberi cu catenă lungă (C14-C34), alcani cu număr impar de atomi de carbon (C21-C37), rășini, gliceride, steride amestecuri care poartă numele de **ceruri**.

Ceara de albine este un amestec complex (peste 300 compuși), componentul major fiind palmitatul de miricil.



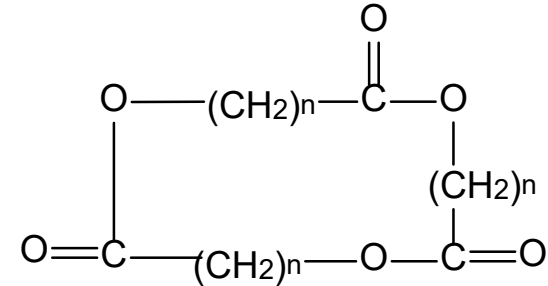
Palmitat de miricil (I-rest de acid palmitic; II-rest de alcool miricilic)



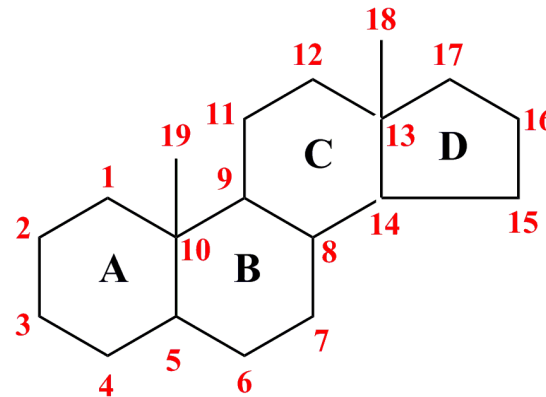
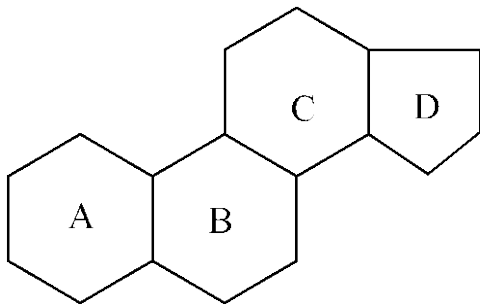
Figure 10-6
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

A.3. Etolidele. A.4 Steridele

A.3. Etolidele sunt esteri ciclici care se găsesc în cerurile unor conifere. Acești esteri se formează între hidroxiacizi identici sau diferiți prin esterificarea reciprocă a grupelor carboxilice și alcoolice. Reprezentarea generală a unor astfel de structuri este:



A.4. Steridele sau steroli sunt esteri ai acizilor grași superiori cu alcooli tetraciclici monohidroxicilici (**steroli**) a căror unitate structurală de bază este **steranul (ciclopentanperhidrofenantren)**. Steridele se deosebesc între ele prin natura substituenților și prezența sau absența unei legături duble în nucleul tetraciclic.



Steranul sau ciclopentanoperhidrofenantrenul și numerotarea atomilor în nucleul steroidic)

A.4 Steridele

Colesterolul este un exemplu important de sterol implicat în formarea și funcționarea membranelor celulare, este precursor în biosinteza hormonilor steroidici, acizilor biliari și vitaminei D3. Steridele formate prin reacția sterolului cu un acid gras superior se numesc **colesteride**.

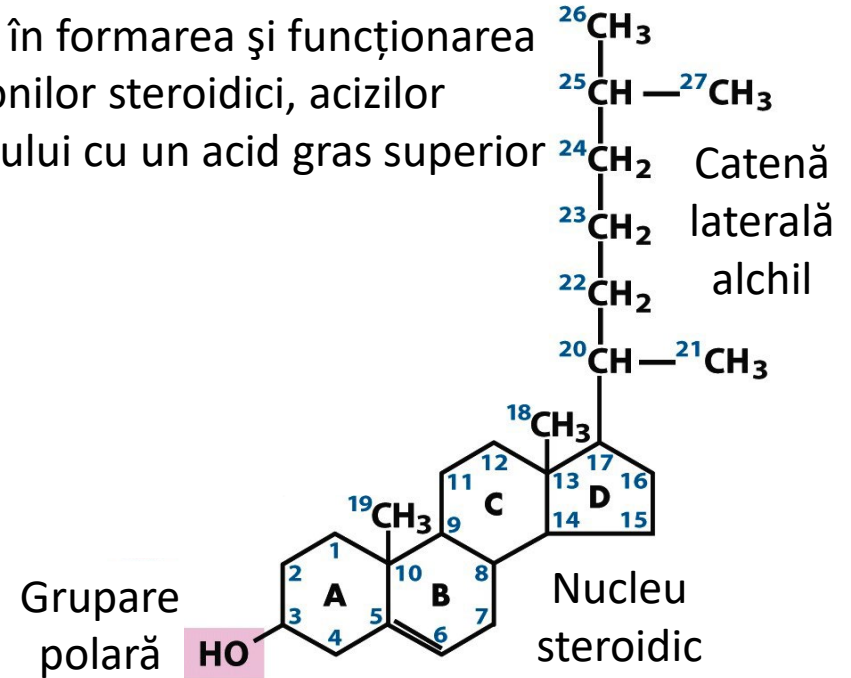
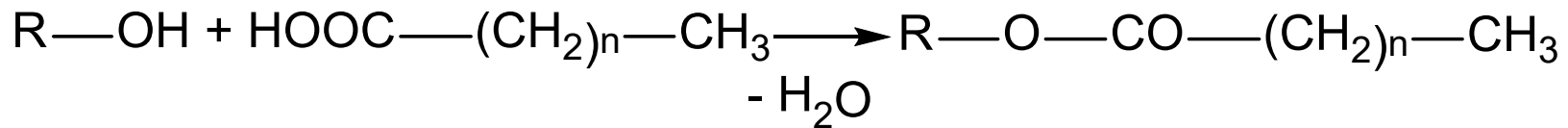


Figure 10-17
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company



Colesterol

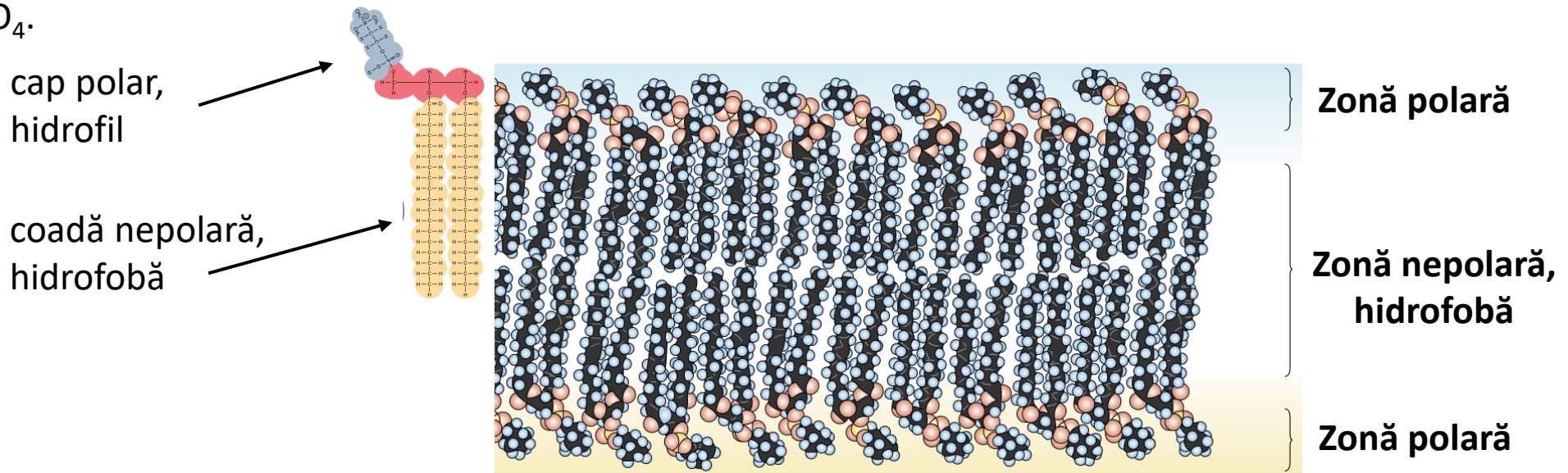
Acid gras superior

Colesteridă

B.1 Fosfolipidele - glicerofosfatidele și sfingofosfatidele

Fosfolipidele sunt componentele structurale fundamentale ale membranelor celulare. Structura specifică de bi-strat al membranelor se datorează **caracterului amfipatic** al acestora:

- un capăt al moleculei fosfolipidice este hidrofob datorită catenelor lungi ale acizilor grași componenți;
- celălalt capăt al moleculei fosfolipidice este hidrofil datorită unor grupe polare precum grupa OH sau PO_4 .



Din punct de vedere al compoziției chimice, fosfolipidele se clasifică în:

- Glicerofosfatide** – conțin două resturi de acizi grași legați prin legături esterice de o moleculă de glicerol. De cea de-a treia grupare OH a glicerolului este legată de printr-o legătură fosfodiestică gruparea polară;
- Sfingofosfatidele** - conțin un acid gras legat de molecula unui amino-alcool cu catenă lungă numit sfingozină. Gruparea polară se leagă de acesta din urmă prin intermediul unei legături fosfodiesterice.

B.1. a. Glicerofosfatidele

Glicerofosfatidele numite și **glicerofosfolipide** sau **fosfogliceride** au așadar în structura lor o moleculă de glicerol, doi acizi grași și un rest fosfat ce conectează un radical polar. Din punct de vedere structural, fosfogliceridele pot fi asemănată cu triacilglicerolii, diferența fiind la radicalul legat de gruparea OH al celui de-al treilea atom de C (acid gras în cazul triacilglicerolilor, rest fosfat și grupare polară pentru glicerofosfatide).

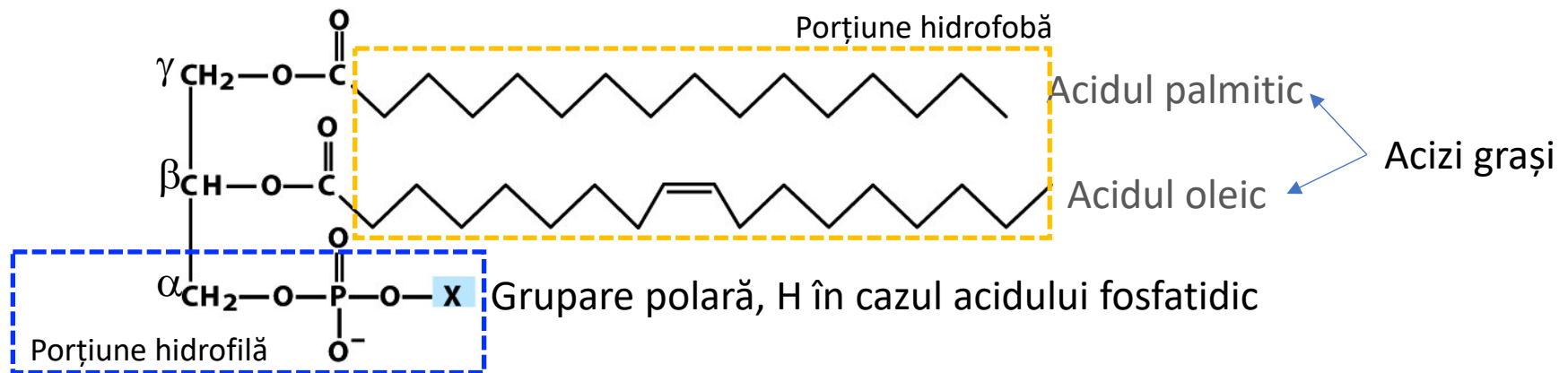
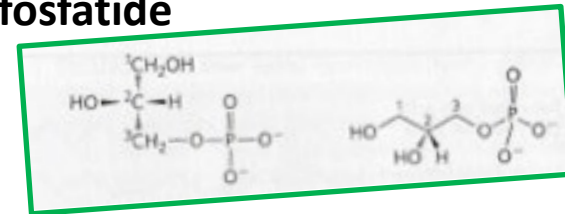


Figure 10-9 part 1
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

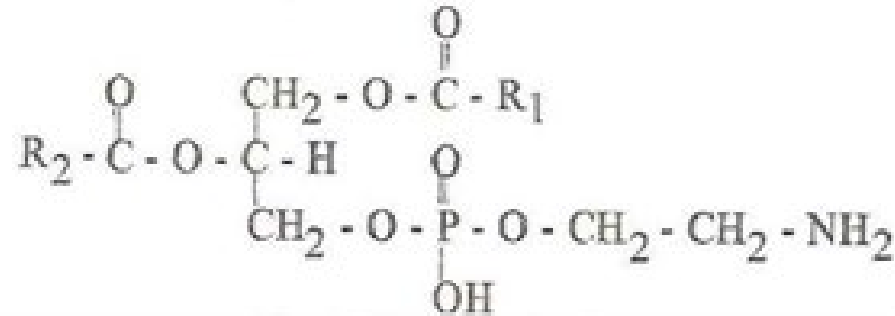
Structura generală a unui glicerofosfatide



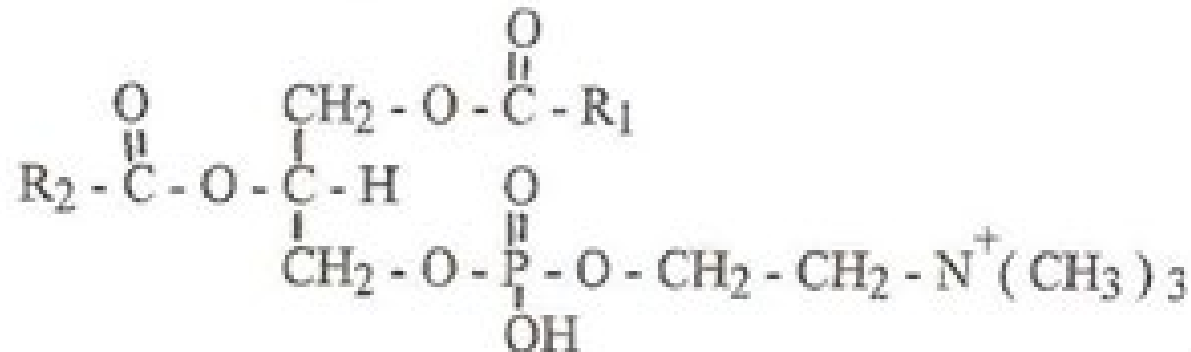
Deși glicerolul nu conține centrii chirali, în fosfogliceride toți substituenții atomului C2 sunt diferiți și apare deci un atom asimetric. **Glicerofosfatidele** sunt cel mai frecvent considerate ca fiind **derivați ai acidului L- α -fosfatidic**, diferențiindu-se între ele prin radicalul polar după cum urmează:

B.1.a. Glicerofosfatidele

1. **Fosfatidiletanolamina** sau **cefalina** are ca grupare polară etanol-amina. Reprezintă 25% din fosfolipidele dintr-o celulă. În neuron se găsește în concentrații mai mari, de până la 45% (de aici și denumirea de cefalină)

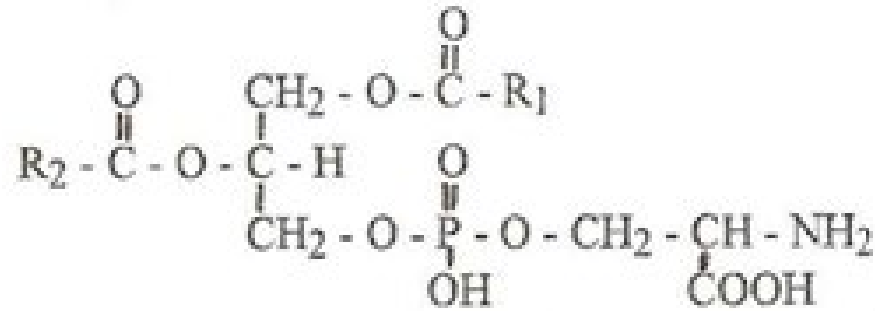


2. **Fosfatidilcolina** sau **lecitina** are ca grupare polară colina. Reprezintă unul dintre componentele principale ale membranelor, fiind întâlnită în special pe fața externă a membranei.

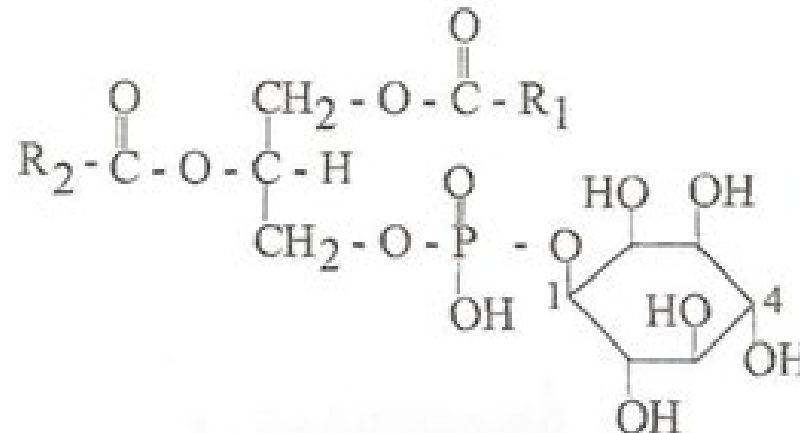


B.1.a. Glicerofosfatidele

3. Fosfatidilserina are ca grupare polară aminoacidul serină. Este prezentă în special pe fața internă a membranelor celulare, spre citosol, unde este menținută prin acțiunea enzimei numită flipază. În cazul celulelor apoptotice (**care sunt programate să moară, datorită vârstei sau altor factori**), crește procentul de fosfatidilserină pe fața externă ceea ce atrage macrofagele (**ce fac aceste celule?**).

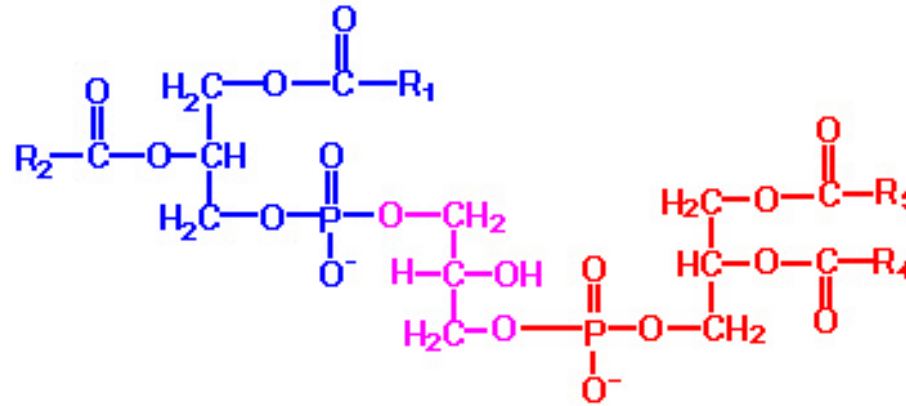


4. Fosfatidilinozitolii au ca grupare polară polialcoolul ciclic inozitol. Este un component minoritar al membranelor celulare, dar este principala moleculă implicată în simțul gustului.



B.1.a. Glicerofosfatidele

5. **Cardiolipina** constă din 2 molecule de glicerofosfatide conectate prin intermediul unei molecule de glicerol. Se găsește în membrana internă a mitocondriilor, unde reprezintă aproximativ 20% din lipide



4. **Plasmalogena** se aseamănă din punct de vedere structural cu cefalina, dar unul dintre acizii grași este înlocuit de un alcool gras (cu catenă lungă de atomi de C) frecvent nesaturat legat printr-o legătură eterică de glicerol. Acest tip de glicerofosfatidă este majoritară în membranele celulare ale celulelor inimii vertebratelor.

