



UNIVERSITATEA DIN ORADEA
FACULTATEA DE PROTECTIA MEDIULUI

- **CURS: BIOCHIMIE**
- **CURS 3: LIPIDE**

Autor:

Conf . dr. Simona Ioana Vicas

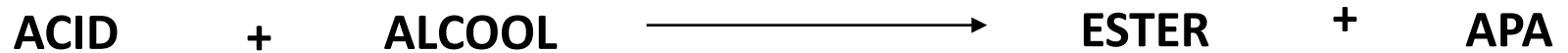
CONTINUTUL CURSULUI

Introducere în biochimie
Glucide. Monoglucide
Oligoglucide. Poliglucide
Lipide. Acizii grași din constituția lipidelor
Alcoolii din constitutia lipidelor.Lipide simple Lipide complexe
Protide. Aminoacizi
Peptide. Proteine
Enzime. Clasificarea și nomenclatura enzimelor. Structura și conformația enzimelor. Specificitatea enzimelor. Cinetica reacțiilor enzimaticе.
Acizi nucleici (componentele unei mononucleotide)
Fitohormoni (auxine, gibereline, citochinine, acidul abscisic, etilena) și pigmenți vegetali (carotenoidici, clorofila a și b, flavonoidici, antociani)
Vitamine și minerale. Clasificare și rol biochimic
Metabolismul glucidelor. Anabolismul glucidelor (Fotosinteza).
Catabolismul glucidelor (glicoliza, ciclul Krebs, degradări fermentative)
Metabolismul lipidelor. Biosinteza gliceridelor. Catabolismul gliceridelor.
Metabolismul protidelor și a amoniacului

LIPIDE

Definitie

Din punct de vedere chimic, lipidele sunt ***esteri naturali*** ai alcoolilor cu acizii grași.



LIPIDE

Conținutul în lipide (g/100 g produs) a diverselor produse alimentare de origine vegetală și animală

Fructe	Lipide %	Legume, cereale, plante oleaginoase	Lipide %	Produse de origine animală	Lipide %
Alune	64,40	Măsline	50,00	Bacon	69,30
Nuci	60,00	Semințe de dovleac	47,40	Carne gâscă	31,50
Fistic	54,00	Semințe de floarea soarelui	32,30	Carne rață	28,6
Avocado	26,40	Soia	20,00	Carne găină	24,80
Zmeură	1,60	Fasole boabe	2,00	Lapte oaie	6,18
Mure	1,40	Grâu	2,00	Lapte vacă	3,40
Măceșe	1,20	Țelină	0,33	Gălbenuș de ou	24,00
Cireșe	1,50	Spanac	0,30	Albus de ou	<0,4
Banane	0,18	Salată	0,22	Crap	4,20
Prune	0,17	Cartofi	0,11	Somon	13,40
Piersici	0,11	Sfeclă roșie	0,10	Cod	0,30

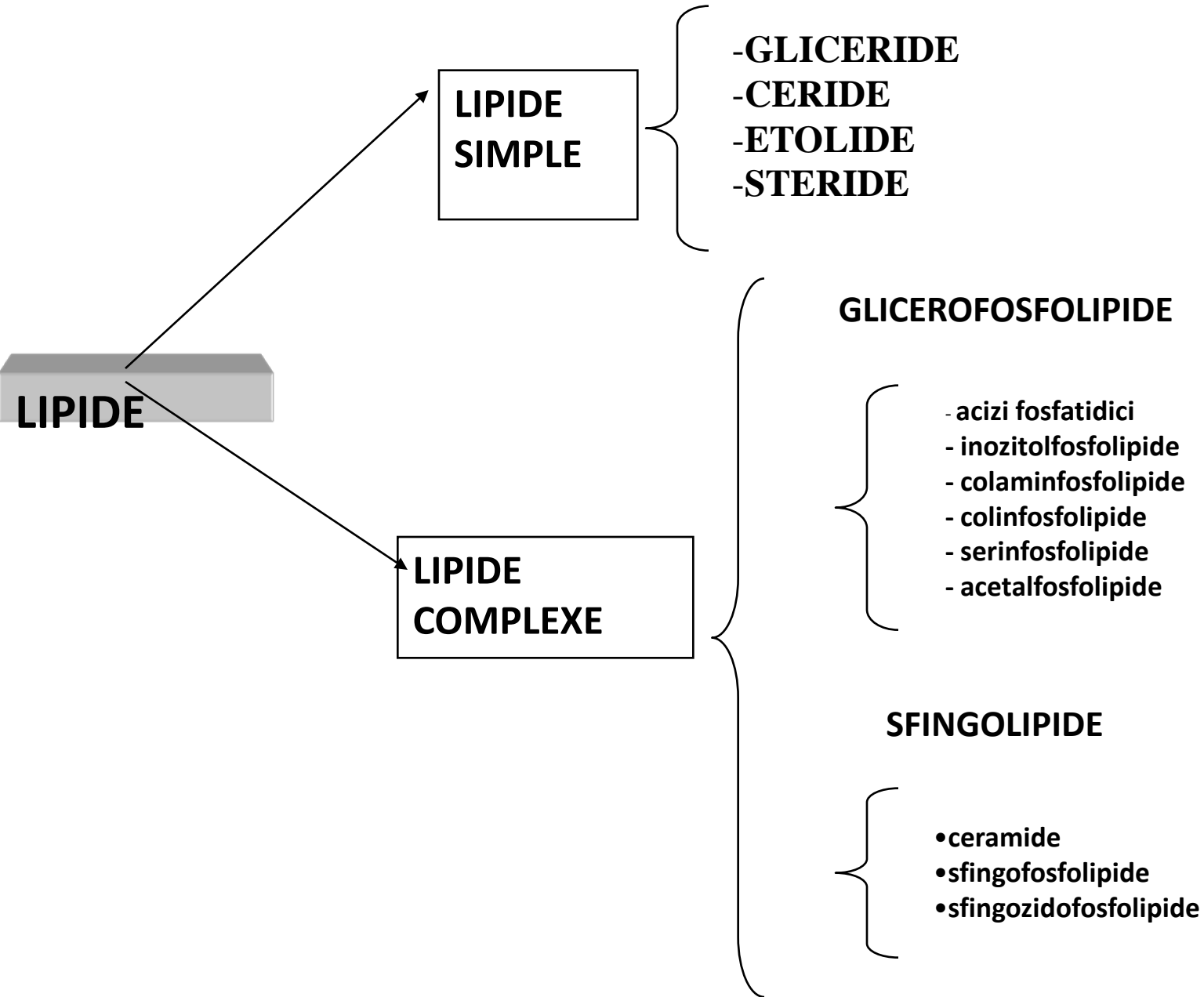
Clasificarea lipidelor

1.după rolul biologic ce îl îndeplinesc în organism se pot grupa în:

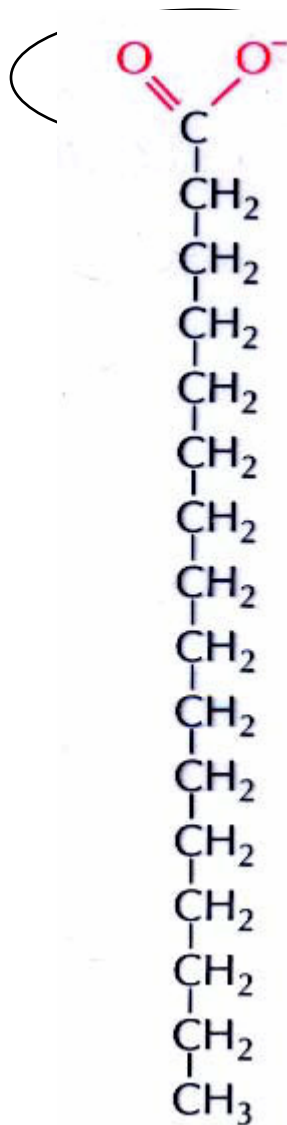
✓ ***lipide de rezervă***, reprezentând ***elementul variabil*** al constituenților celulari care se consumă prima dată în procesele metabolice. Sunt formate predominant din acizi grași saturați, cu număr par de atomi de carbon.

✓ ***lipide de constituție***, care reprezintă ***elementul constant*** al componentelor celulari, contribuind la formarea nucleului, membranelor celulare, a mitocondriilor, fiind formate din lipide complexe, unde predomină acizii grași nesaturați.

Clasificarea lipidelor



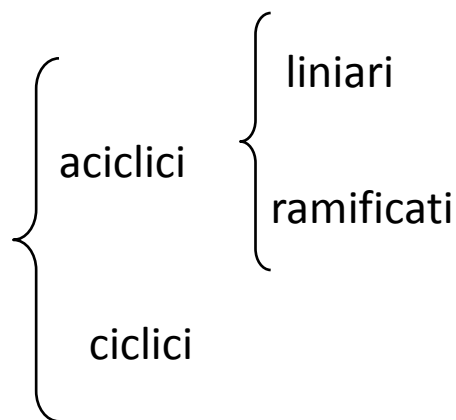
Acizii grași din constituția lipidelor



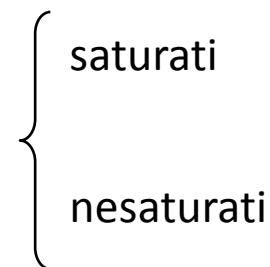
Sub aspect structural, acizii grași sunt alcătuiți dintr-o grupare carboxilică și o catenă carbonică .

Clasificarea acizilor grași

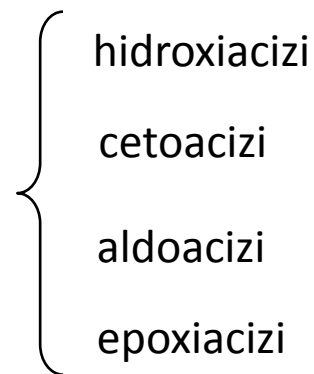
➤ după forma catenei carbonice pot fi:



➤ după tipul legăturilor dintre atomii de carbon pot fi:



➤ după prezența altor grupări funcționale în molecula lor pot fi

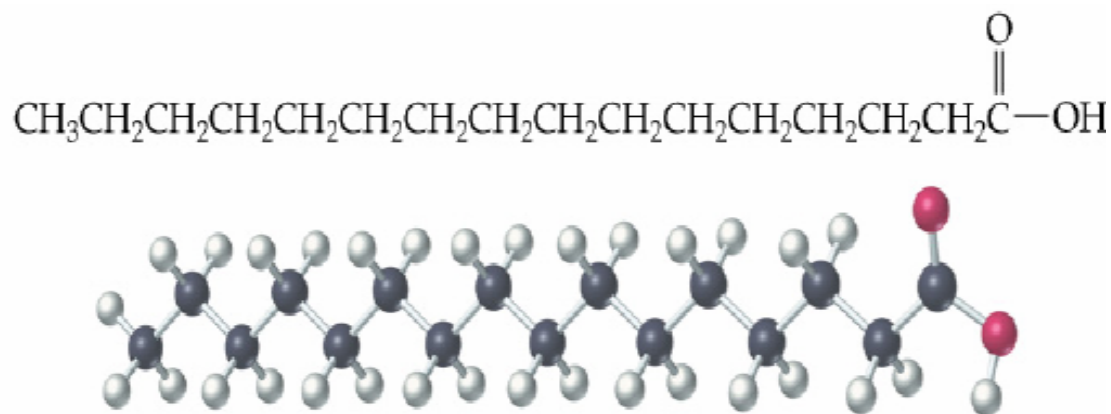


Acizii grași saturați

Acizii grași saturați sunt cei mai răspândiți acizi grași din natură, ei având formula moleculară $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$.

Între atomii de carbon se găsesc numai legături simple, care permit rotirea atomilor de carbon în jurul acestor legături.

Între legăturile de carbon din catena liniară aciclică există unghiuri de $109^\circ 28'$, astfel încât atomii de carbon nu se găsesc în catenă în linie dreaptă ci sub formă de zig-zag



Acidul palmitic

Acizi grași saturați liniari

Denumirea acidului	Nr. atomi de carbon	Formula chimică	Simbol
1.	2.	3.	4.
Acidul butiric	C4	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	4:0
Acidul capronic	C6	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	6:0
Acidul caprilic	C8	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	8:0
Acidul caprinic	C10	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	10:0
Acidul lauric	C12	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	12:0
Acidul miristic	C14	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	14:0
Acidul palmitic	C16	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	16:0
Acidul stearic	C18	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	18:0
Acidul arahic	C20	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	20:0

Acizi grași saturați cu catenă ramificată

Acidul izobutiric	C4		4:0
Acidul izovalerianic	C5		5:0
Acidul izomiristic	C14		14:0

Acizi grași nesaturați

Acizii grași nesaturați pot să conțină în molecula lor legături duble sau triple, cei mai răspândiți fiind acizii grași cu 1 până la 3 duble legături.

Formula generală a acizilor grași nesaturați este de $C_nH_{2n-x}O_2$, în funcție de numărul de duble legături pe care le conțin. O dublă legătură reduce cu doi numărul atomilor de hidrogen din molecula acidului. După numărul de duble legături pe care le conțin, acizii nesaturați se pot clasifica în :

acizi monoetenici, $C_nH_{2n-2}O_2$ (cu o dublă legătură)

acizi dietenici, $C_nH_{2n-4}O_2$ (cu 2 duble legături)

acizi trietenici, $C_nH_{2n-6}O_2$ (cu 3 duble legături)

acizi tetraetenici, $C_nH_{2n-8}O_2$ (cu 4 duble legături)

acizi pentaetenici, $C_nH_{2n-10}O_2$ (cu 5 duble legături)

Acizi grași nesaturați

Prezența dublei legături se notează cu Δ (delta), iar la putere se notează atomul sau atomii de carbon la care apar dublele legături. Atomul de carbon din gruparea carboxilică se notează cu 1.

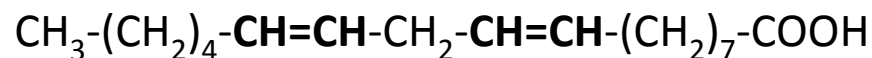
Denumirea acidului	Nr. atomi carbon	Formula chimică	Simbol
Acizi grași monoetenici			
Acid laurinoic	C12	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$	12:1 Δ^9
Acid miristoleic	C14	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$	14:1 Δ^9
Acid palmitoleic	C16	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$	16:1 Δ^9
Acid oleic	C18	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$	18:1 Δ^9
Acid erucic	C22	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-CH=CH-(CH}_2)_9\text{-COOH}$	22:1 Δ^{11}
Acizi grași polietenici			
Acid sorbic	C6	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-COOH}$	6:2 $\Delta^{2,4}$
Acid linolic	C18	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$	18:2 $\Delta^{9,12}$
Acid linolenic	C18	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{--COOH}$	18:3 $\Delta^{9,12,15}$
Acid arahidonic	C20	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{--CH=CH-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	20:4 $\Delta^{5,8,11,14}$

Nomenclatura acizilor grasi



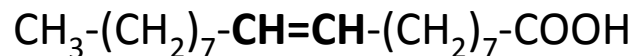
Acidul linolenic (18:3 $\Delta^{9,12,15}$)

Acid gras omega (ω) - 3



Acidul linolic (18:2 $\Delta^{9,12}$)

Acizi grași omega (ω) - 6



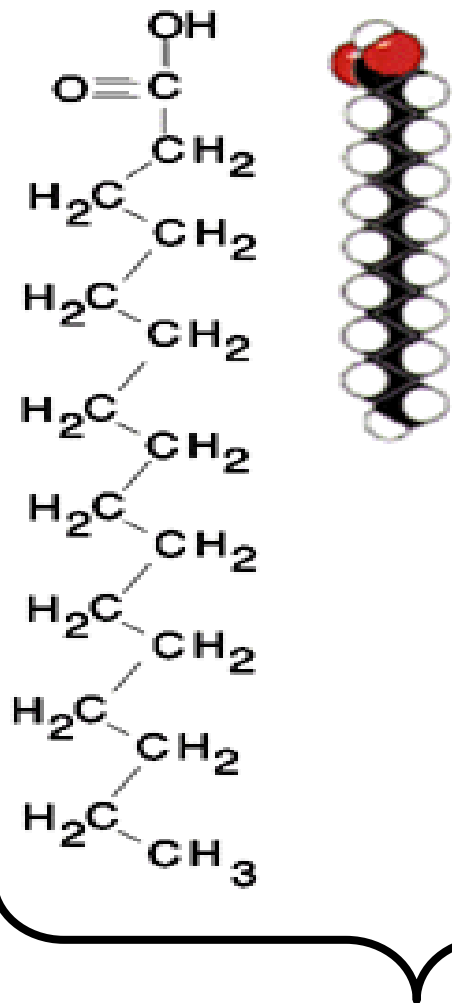
Acidul oleic (18:1 Δ^9)

Acizi grași omega (ω) - 9

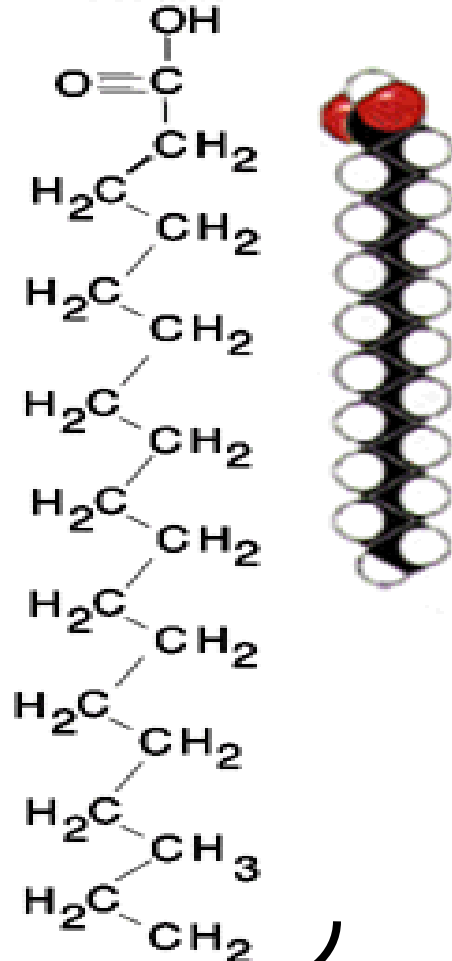
Acizi omega-3	Simbol
Acidul linolenic (ALA)	18:3 $\Delta^{9,12,15}$
Acidul stearidonic	18:4 $\Delta^{6,9,12,15}$
Acidul eicosatetraenoic	20:4 $\Delta^{8,11,14,17}$
Acidul eicosaopentaenoic (EPA)	20:5 $\Delta^{5,8,11,14,17}$
Acidul docosapentaenoic	22:5 $\Delta^{7,10,13,16,19}$
Acidul docosahexaenoic (DHA)	22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$
Acizi omega - 6	
Acidul linoleic (LA)	18:2 $\Delta^{9,12}$
Acidul gamma linolenic	18:3 $\Delta^{6,9,12}$
Acidul eicosadienoic	20:2 $\Delta^{11, 14}$
Acidul dihomo-gamma linoleic	20:3 $\Delta^{8,11,14}$
Acidul arahidonic	20:4 $\Delta^{5,8,11,14}$
Acidul docosadienoic	22:2 $\Delta^{13,16}$
Acidul adrenic	22:4 $\Delta^{7,10,13,16}$
Acidul docosapentaenoic	22:5 $\Delta^{4,7,10,13,16}$
Acidul calendic	18:3 $\Delta^{8E,10E,12Z}$
Acizi omega-9	
Acidul oleic	18:1 Δ^9
Acidul eicosenoic	20:1 Δ^{11}
Acidul mead	20:3 $\Delta^{5,8,11}$
Acidul erucic	22:1 Δ^{13}
Acidul nervonic	24:1 Δ^{15}

ACIZII GRAȘI

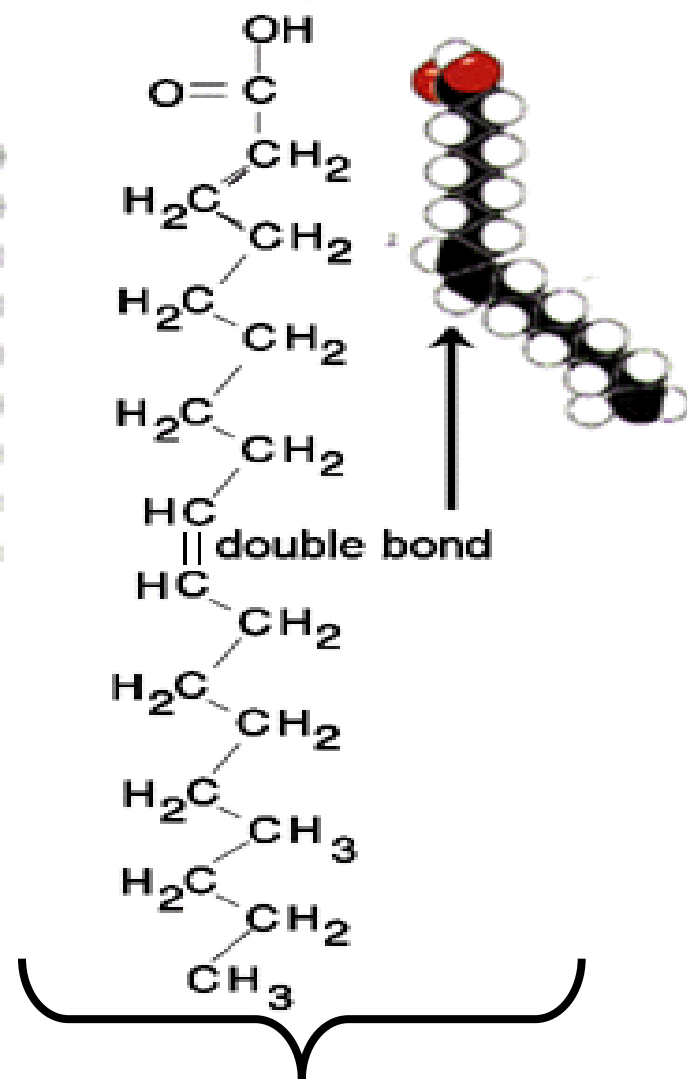
Palmitic



stearic



oleic



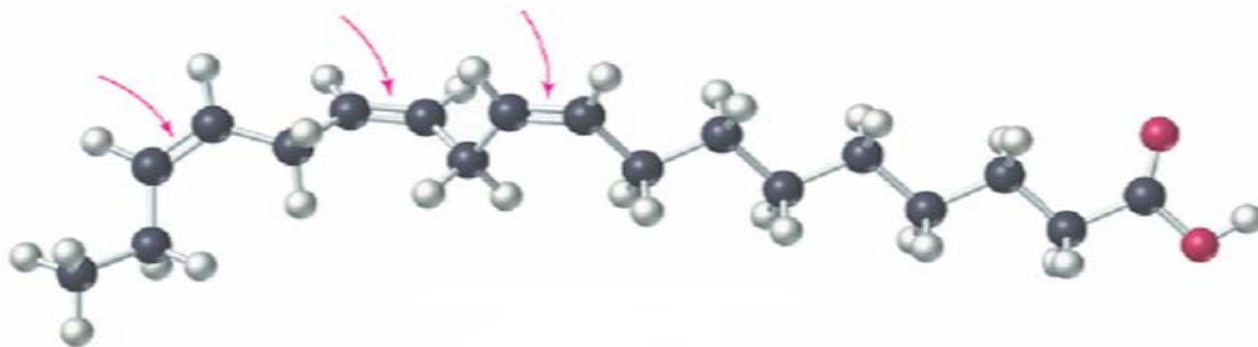
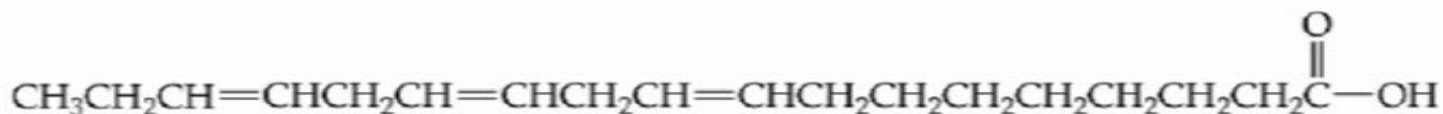
Acizi grași saturați

Acizi grași nesaturați

Proprietăți fizice ale acizilor grași

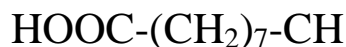
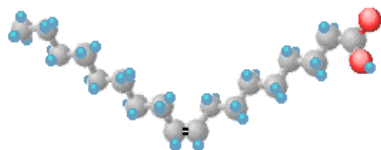
Acizii grași nesaturați se deosebesc între ei, atât prin lungimea catenei carbonice, cât și prin felul, numărul și poziția legăturilor nesaturate.

Acizii grași nesaturați se deosebesc de acizii grași saturați prin conformația lor. În acizii grași saturați, catena atomilor de carbon este flexibilă și poate exista în foarte multe conformații, deoarece fiecare legătură simplă din catenă are o completă libertate de rotație. Acizii grași nesaturați au în structura lor unul sau mai multe puncte rigide, datorită dublei legături lipsite de libertatea de rotație

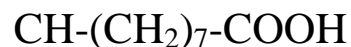
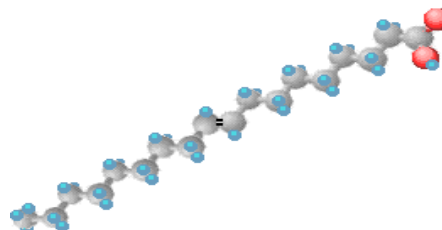


Proprietăți fizice ale acizilor grași

Prezența unei duble legături în catena carbonică a acizilor grași determină apariția a 2 stereoizomeri, numiți *cis* și *trans*. De exemplu, acidul oleic formează doi stereoizomeri, un izomer *cis* care este acidul *oleic natural*, larg răspândit în plante și un izomer *trans*, care este *acidul elaidic*



Acidul oleic



Acidul elaidic

Proprietățile chimice ale acizilor grași

Acizii **grași saturați** pot reacționa cu clorul sau bromul, în anumite condiții de reacție, prin **reacții de substituție**, înlocuind hidrogenul din grupările metilen, cu formare de derivați halogenați.

Acizii grași nesaturați dau cu ușurință *reacții de adiție* la nivelul dublelor legături

a) prin *adiția hidrogenului*, acizii grași nesaturați se transformă în acizi grași saturați.

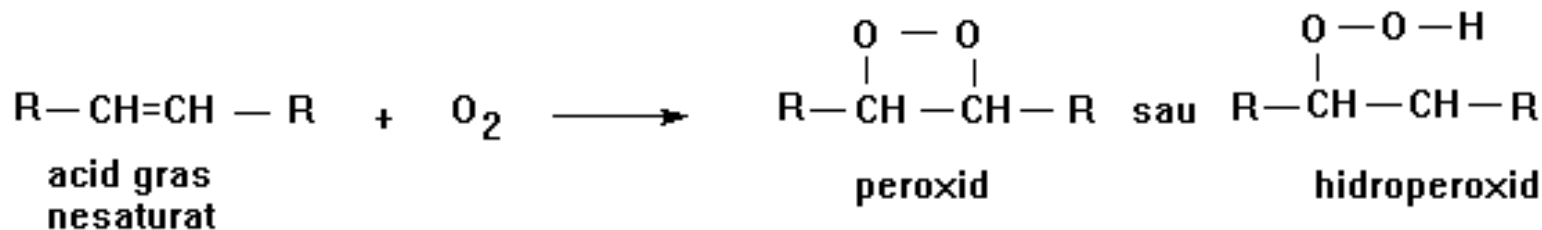
b) *adiția halogenilor* (Cl_2 , Br_2 , I_2)

La acizii polietenici, halogenarea (dar și hidrogenarea) se face treptat, începând cu dubla legătură cea mai îndepărtată de gruparea carboxilică, urmând apoi restul dublelor legături de pe catena internă spre gruparea carboxilică.

TEMA: bromurarea dublelor legături din acidului linolenic

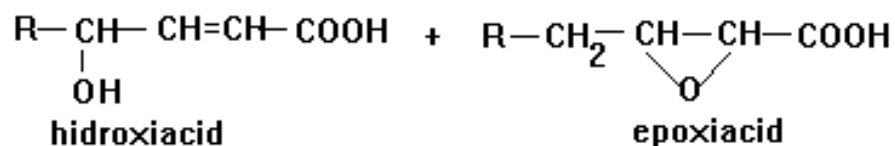
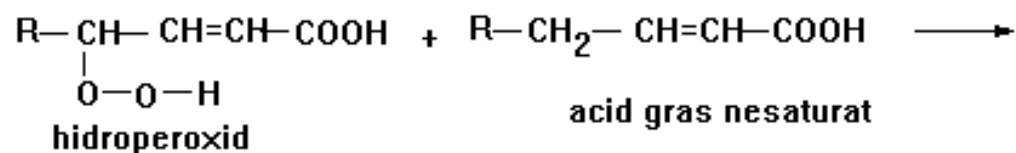
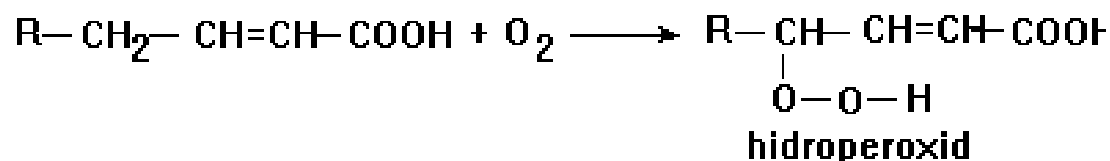
3. Reacția de oxidare a acizilor grași

a) Acizii grași se pot **autooxida**. Autooxidarea acizilor grași se realizează prin fixarea oxigenului la nivelul dublelor legături, cu formare de **peroxizi sau hidroperoxizi**, substanțe instabile, foarte reactive, care vor da naștere la alcooli, aldehide, hidroxiacizi, acizi volatili, care au un gust și un miros neplăcut. Acest tip de autooxidare se produce în timpul rănțezirii grăsimilor depozitate în condiții necorespunzătoare.



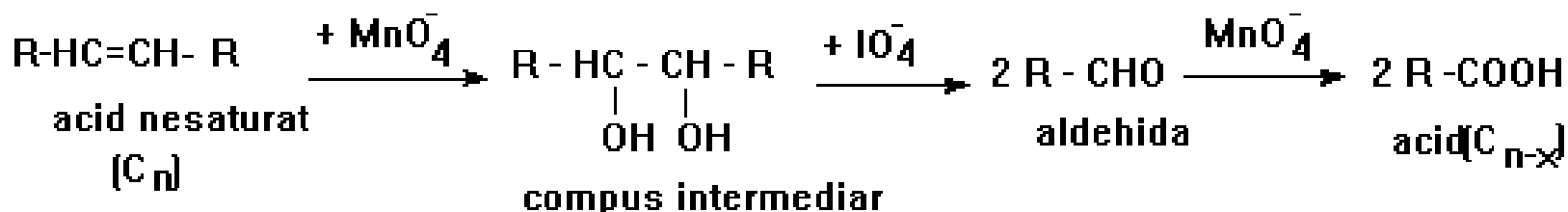
3. Reacția de oxidare a acizilor grași

b) Autooxidarea se realizează și prin fixarea oxigenului la atomul de carbon α vecin cu dubla legătură. Se formează inițial un hidroperoxid, care în prezența unui acid gras nesaturat poate duce la formare de epoxizi sau hidroxiacizi.



3. Reacția de oxidare a acizilor grași

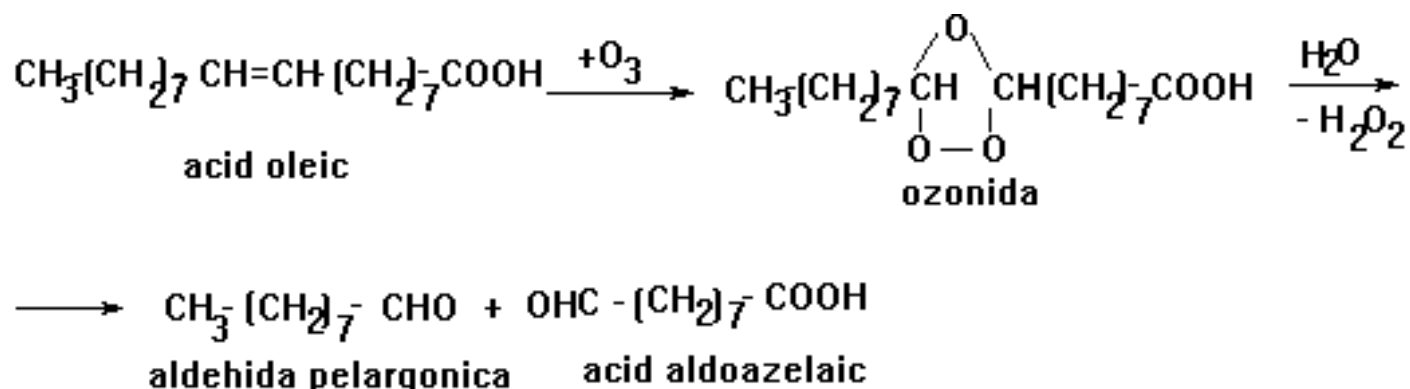
Acizii grași nesaturați, prin **oxidare energetică** cu permanganat-periodat duc la obținerea de produși intermediari (aldehyde) prin ruperea dublei legături, iar ca produși finali se obțin acizi cu catenă mai scurtă



În acest proces oxidativ, periodatul determină ruperea legăturii covalente dintre atomii de carbon care posedă grupări hidroxil vecine, cu formare de aldehyde.

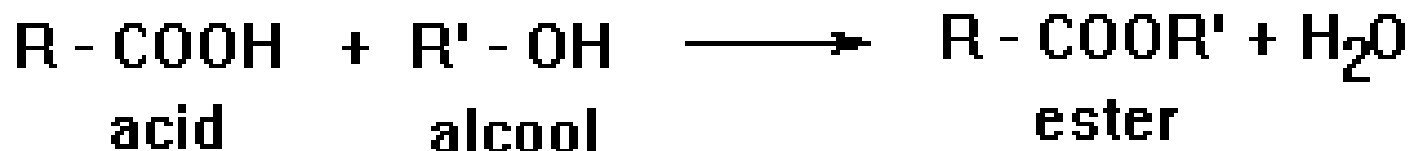
3. Reacția de oxidare a acizilor grași

Acizii grași nesaturați reacționează cu *ozonul*, la nivelul dublelor legături cu formare de ozonide, substanțe instabile, care prin descompunere în prezența apei, în mediul bazic, duc la formare de aldehide și aldoacizi. Această reacție servește la stabilirea numărului și poziției dublelor legături din molecula acizilor grași nesaturați.



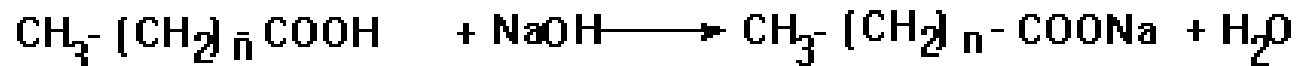
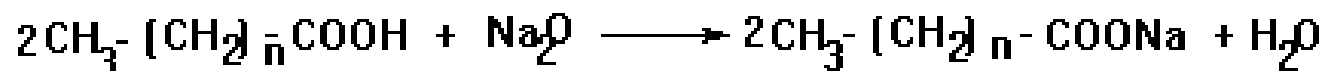
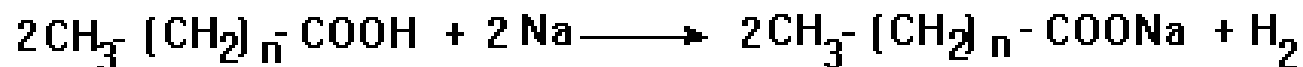
4. Reactia de esterificare

Acizii grași pot reacționa cu alcoolii cu formare de **esteri**, substanțe stabile larg răspândite în natură. Prin marcarea atomilor de oxigen din gruparea carboxilică a acidului și din gruparea hidroxilică a alcoolului, s-a demonstrat că apa se formează din gruparea hidroxilică a acidului și hidrogenul alcoolului.



5. Formarea sapunurilor

Acizii grași reacționează cu metalele alcaline și alcalino-pământoase, cu oxizii și bazele acestora, cu formare de săruri numite **săpunuri**.



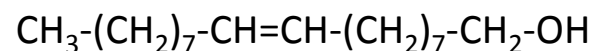
Alcoolii din constituția lipidelor

1. alcoolii monohidroxicilici aciclici

a) *saturați*

Alcoolul cetilic $C_{16}H_{33}OH$
 Alcoolul stearilic $C_{18}H_{37}OH$
 Alcoolul mirilic $C_{30}H_{61}OH$

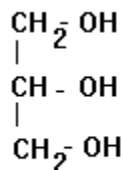
b) *nesaturați*



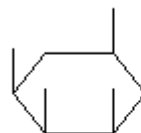
2. polialcoolii

aciclici

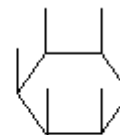
ciclici



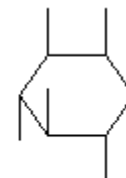
glicerol



quercitol



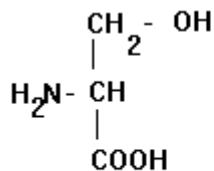
inozitol



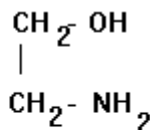
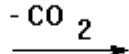
mezoinozi

3. aminoalcooli

colamina

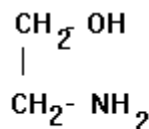


serina

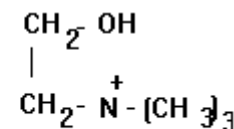


colamină

colina



colamina

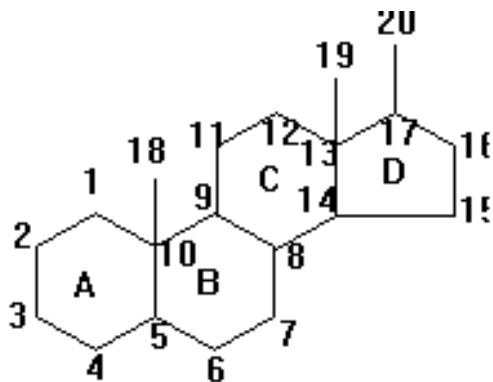


colina

sfinгоzina

Alcoolii din constituția lipidelor

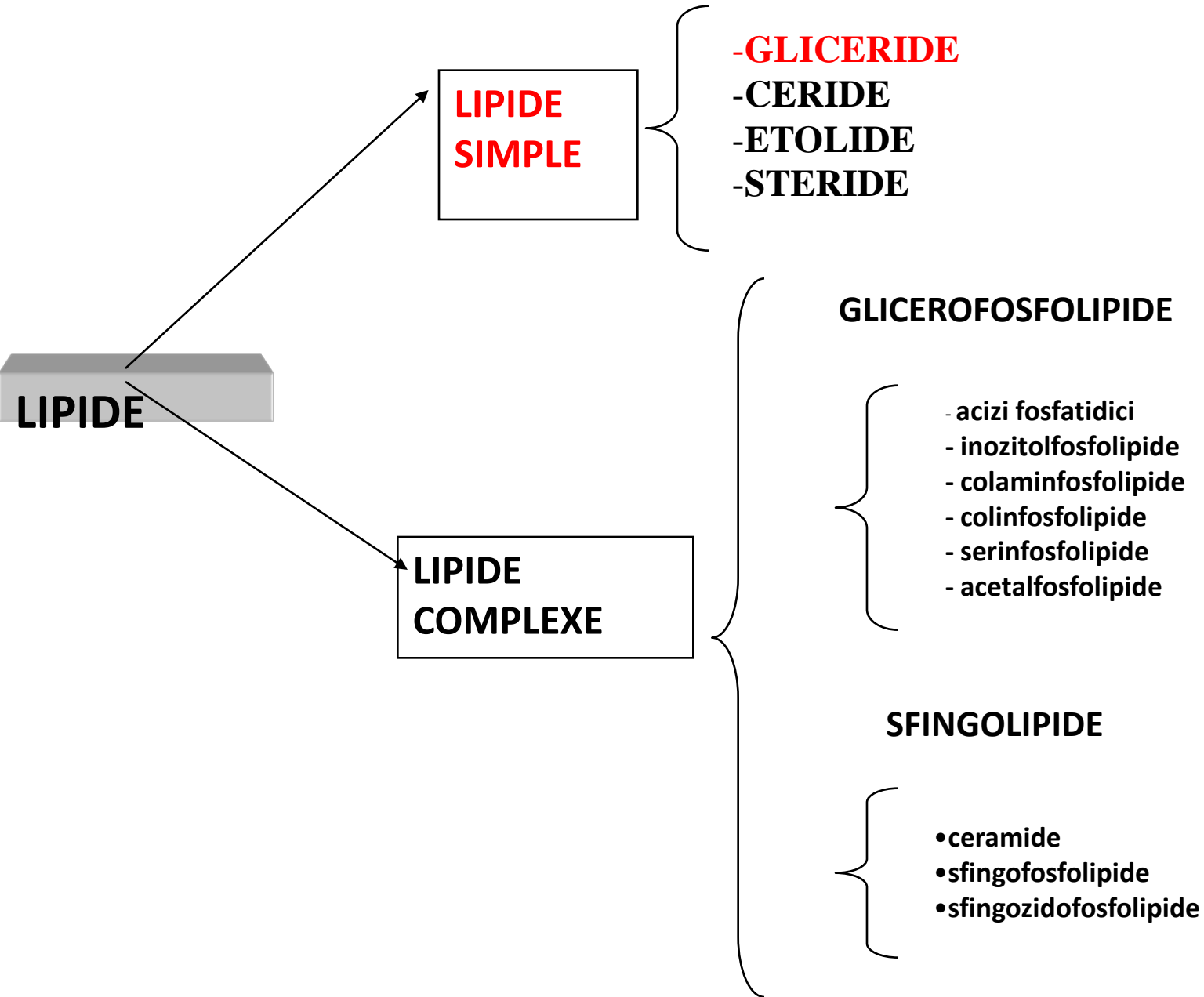
4. Sterolii din constituția lipidelor sunt monoalcooli secundari, policiclici care derivă de la hidrocarbura de bază, *steran* ($C_{17}H_{28}$). Steranul are trei hexacicluri, așezate sub formă fenantrenică și un pentaciclu. Inelele se numerotează cu literele A, B, C și D, iar numerotarea atomilor de carbon începe din partea superioară a inelului A



Sterolii conțin în moleculă următoarele elemente constitutive:

- la atomul de carbon din poziția 3 este atașată o grupare hidroxilică,
- la atomul de carbon din poziția 17 este atașată o catenă laterală formată din 8 până la 10 atomi de carbon, care se termină într-un radical izopropilic
- la carbonii din pozițiile 10 și 13 sunt fixați doi radicali metili
- ciclurile și catena laterală pot fi saturate sau pot conține 1 până la 3 duble legături.

Clasificarea lipidelor



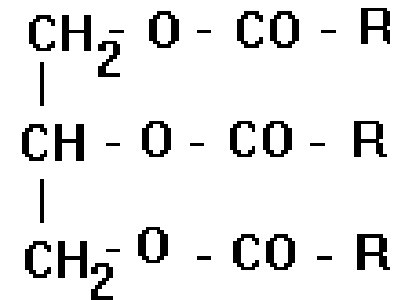
Lipide simple

Gliceride, acilgliceroli sau grăsimi neutre

Definitie:

Gliceridele sunt esteri naturali ai glicerolului cu acizii grași.

Formula generală a gliceridelor



Clasificarea gliceridelor

1. după origine, gliceridele se clasifică în gliceride **vegetale** și **animale**

2. după consistență, gliceridele sunt:

- **solide**, predomină în regnul animal și sunt formate din acizi grași saturați

- **lichide**, predomină în regnul vegetal și sunt formate din acizi grași nesaturați.

3. după numărul grupărilor hidroxil esterificate din molecula glicerolului, gliceridele se clasifică în:

- monogliceride**

- digliceride**

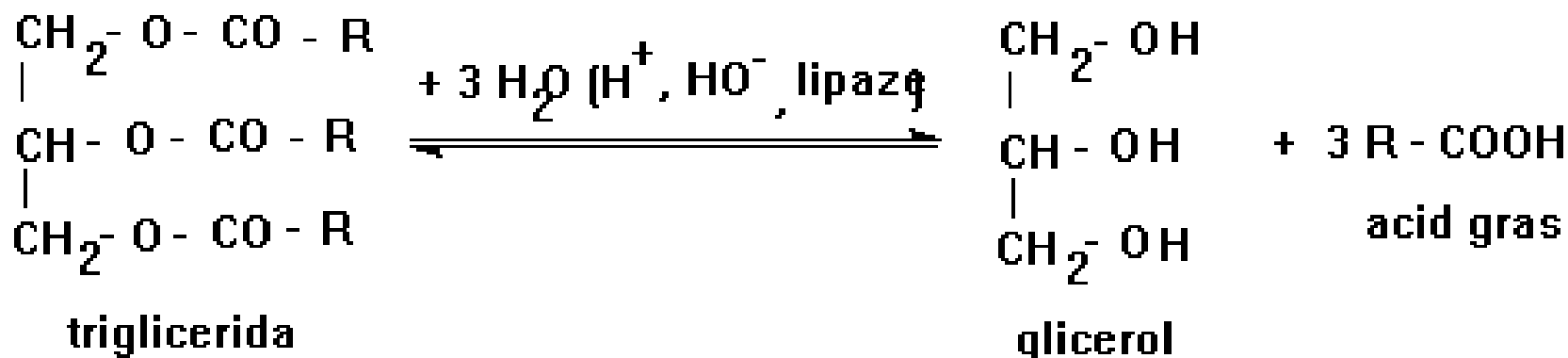
- trigliceride**

4. Cele mai răspândite sunt trigliceridele, care pot fi **simple**, atunci când grupările –OH sunt esterificate cu acelaș acid gras, sau **mixte**, când grupările hidroxil sunt esterificate cu acizi grași diferiți

Tema: tripalmitina, trioleina, tristearina – gliceride simple
palmitooleostearina, stearopalmitooleina – gliceride mixte

Proprietăți chimice ale gliceridelor

1. Reacția de hidroliză

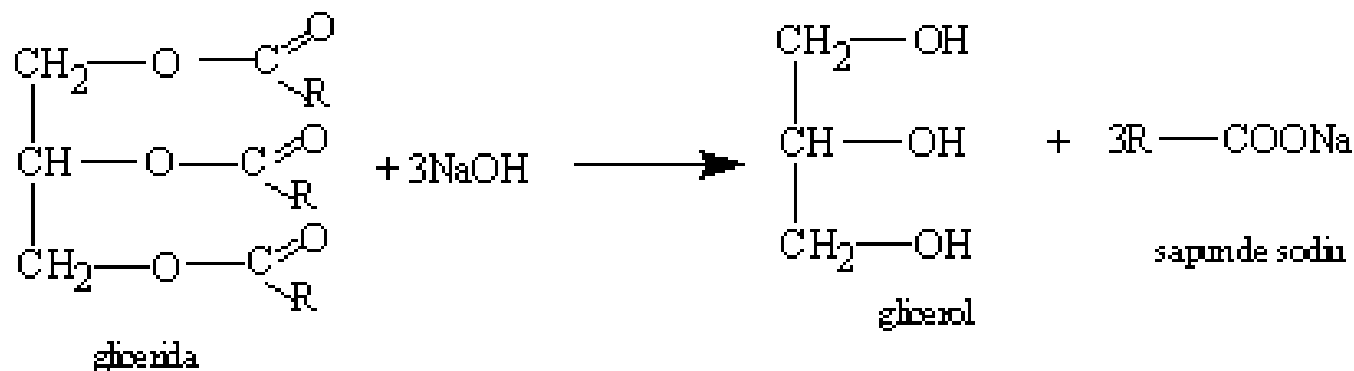


Indicele de aciditate (Ia)

= cantitatea de acizi grași, exprimată în mg, care se formează prin hidroliza unei molecule gram de gliceride

Proprietăți chimice ale gliceridelor

2. Reacția de saponificare

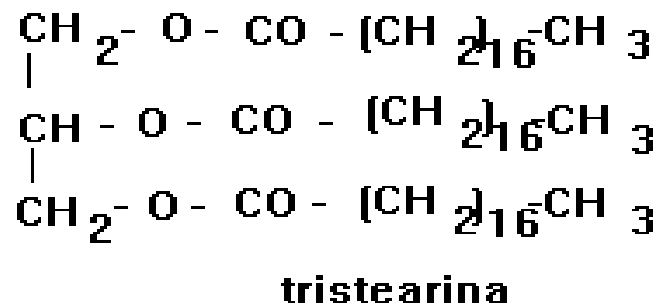
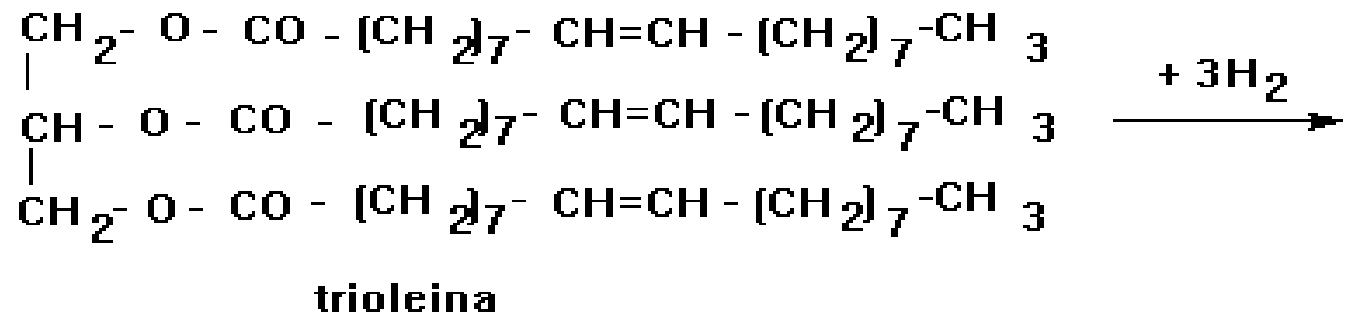


Indicele de saponificare (Is)

= cantitatea de KOH, exprimată în mg, necesară pentru a saponifica un gram de grăsime.

Proprietăți chimice ale gliceridelor

4. Hidrogenarea grăsimilor



Proprietăți chimice ale gliceridelor

4. Halogenarea grăsimilor

Tema: bromurarea trioleinei

Indicele de iod (Ii)

= cantitatea de iod, exprimată în grame, adăugată de 100 g grăsime

Proprietăți chimice ale gliceridelor

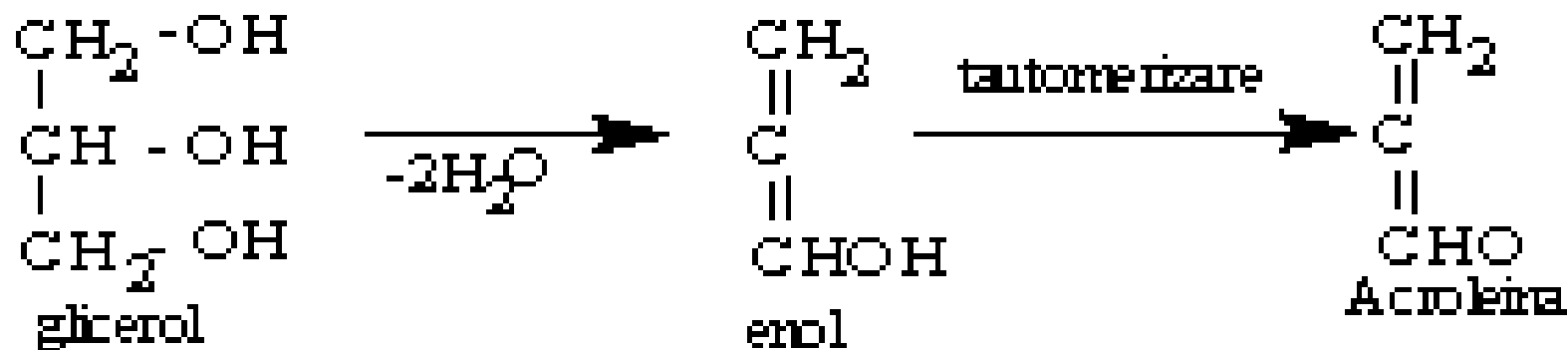
5. Râncezirea grăsimilor

1. Autooxidarea se petrece în prezența aerului și este inițiată de radicalii liberi care se formează în urma extragerii, (sub acțiunea luminii, căldurii etc.) unui atom de hidrogen de la o grupare metilen ($-CH_2-$), activată de prezența unor duble legături vecine.
2. Ulterior, radicalul liber format fixează o moleculă de oxigen, rezultând un radical peroxidic.
3. În etapa următoare, radicalul peroxidic ($R-O-O\bullet$) extrage un atom de hidrogen din catena unui alt acid gras, rezultând astfel un hidroperoxid ($R-O-O-H$).
4. Hidroperoxidul format se poate descompune autocatalitic în doi radicali liberi.
5. Peroxizii formați exercită acțiune oxidantă asupra acizilor grași formând aldehide, cetone, acizi, CO_2

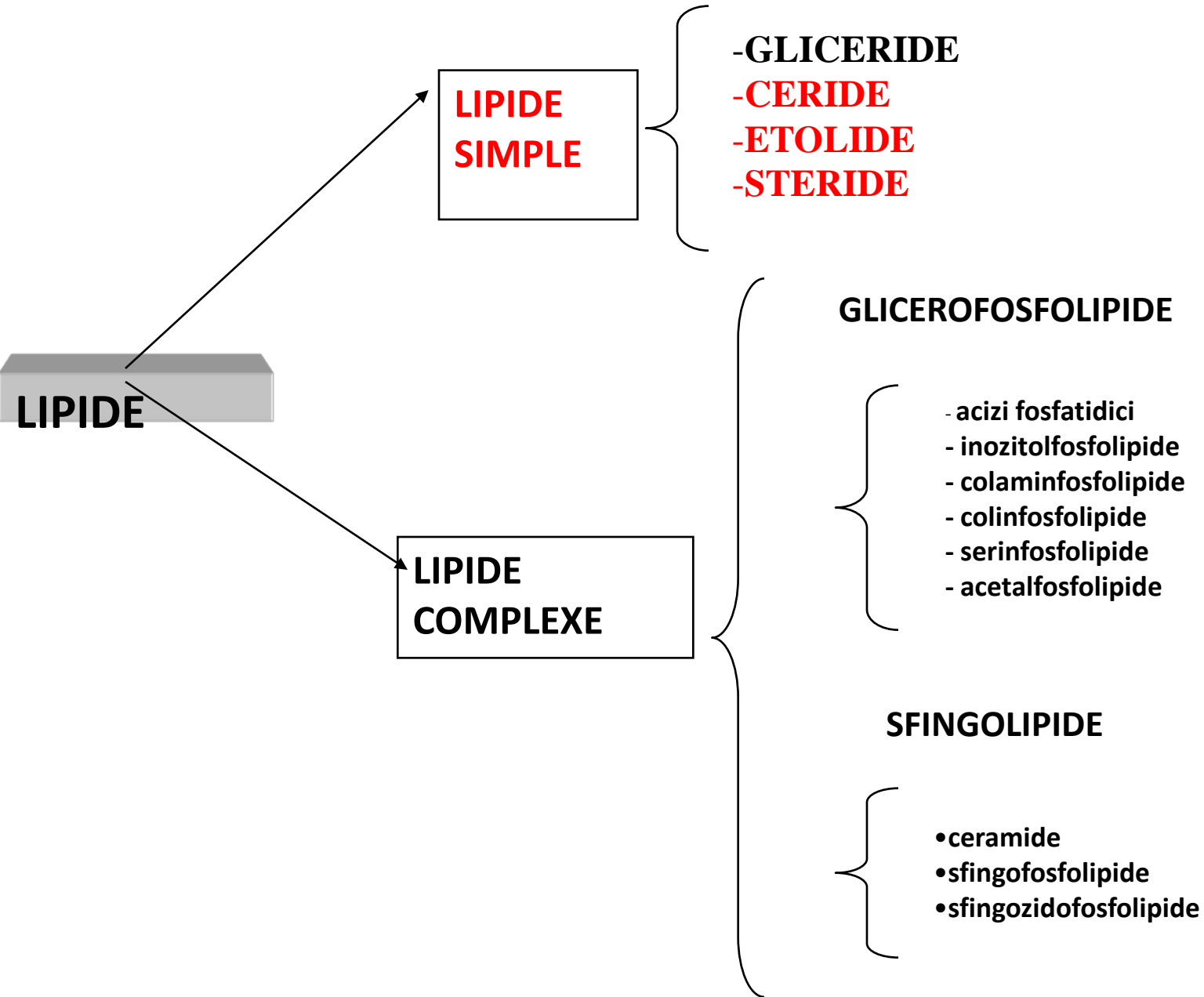
Indicele de peroxid (Ip) este proporțional cu conținutul în peroxizi al grăsimilor (cu gradul lor de râncezire), și arată gradul de oxidare (râncezire) a unei grăsimi care se exprimă prin numărul de miliechivalenți de peroxid conținuți în 1000 g grăsime.

Proprietăți chimice ale gliceridelor

6. Transformarea glicerinei în acroleină



Clasificarea lipidelor



Ceride

Ceridele sunt esteri naturali ai acizilor grași cu monoalcoolii superiori (nu conțin glicerol). În regnul vegetal, ceridele se găsesc sub formă de cutină pe suprafața fructelor, frunzelor, fructelor, florilor, constituind un înveliș protector împotriva evaporării apei, căldurii și luminii excesive.

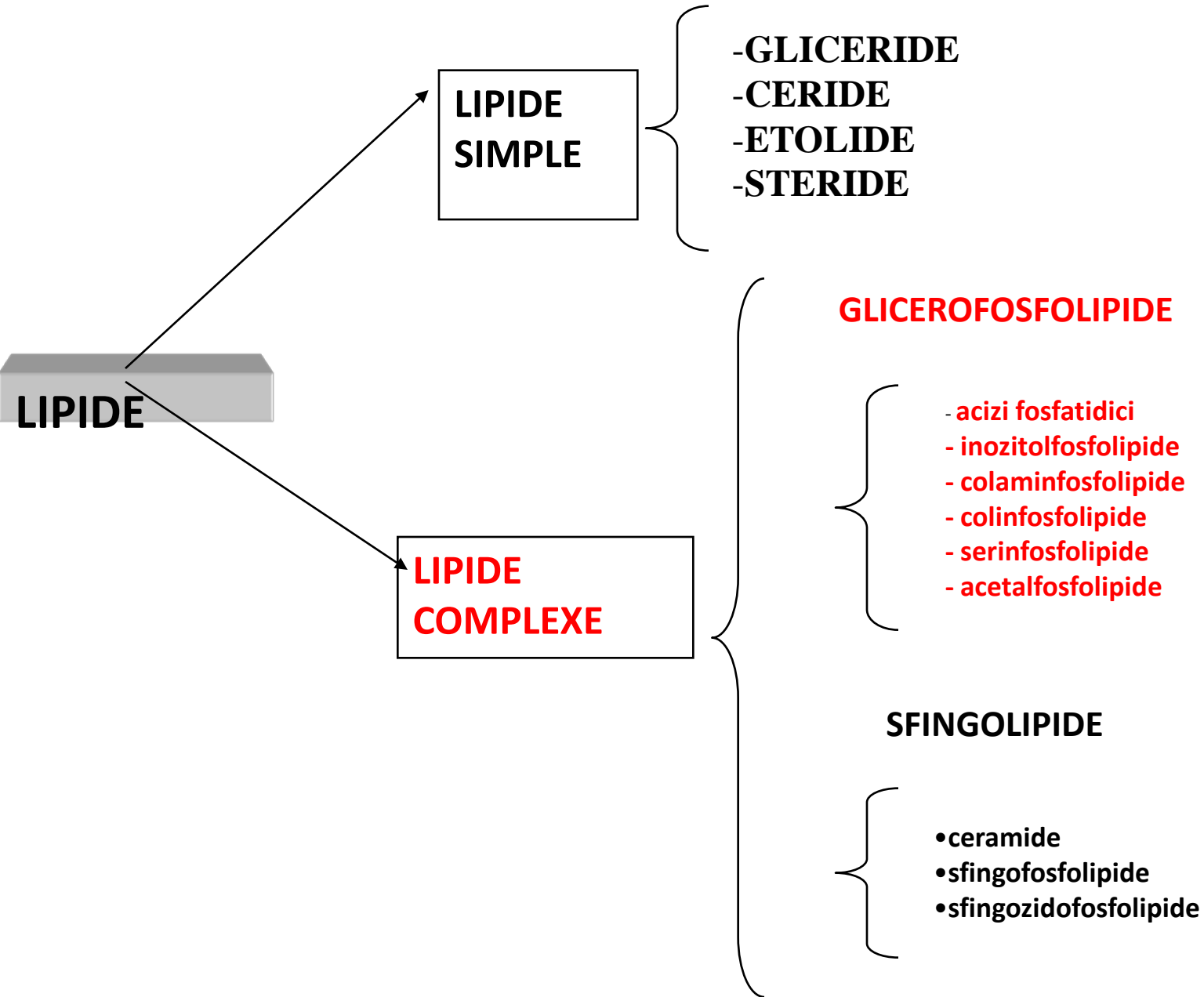
Steride

Steridele sunt esteri ai sterolilor cu acizii grași. În regnul vegetal se află în semințe, tuberculi, fructe și frunze. Steridele au un rol biochimic și fiziologic important contribuind la fluidizarea (permeabilizarea) membranelor celulare, la transportul sterolilor.

Etolide

Etolidele sunt formate din hidroxiacizii superiori, esterificați intermolecular. Gruparea carboxilică a unui hidroxiacid reacționează cu gruparea hidroxilică a celui alt acid și invers. Se găsesc numai în regnul vegetal, predominant în conifere.

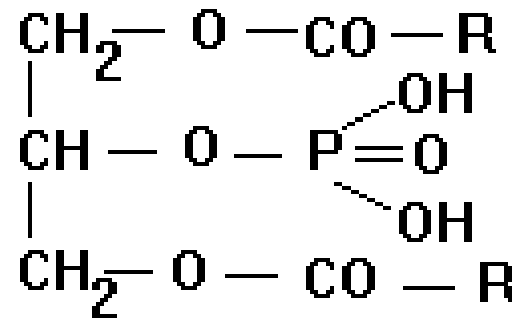
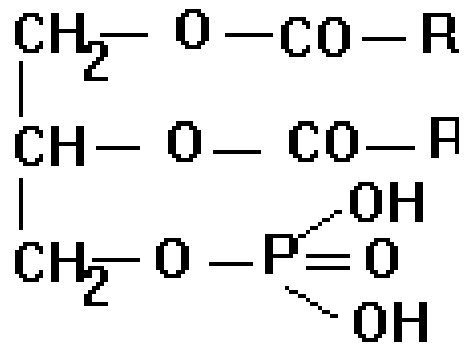
Clasificarea lipidelor



GLICEROFOSFOLIPIDE

Acizii fosfatidici

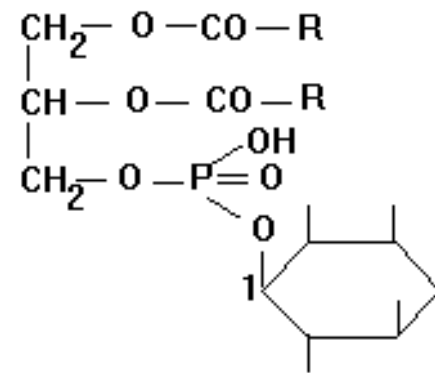
Acizii fosfatidici sunt cele mai simple lipide complexe din regnul vegetal. Ele sunt formate din glicerol, acizi grași și acid fosforic.



Acidul β-

GLICEROFOSFOLIPIDE

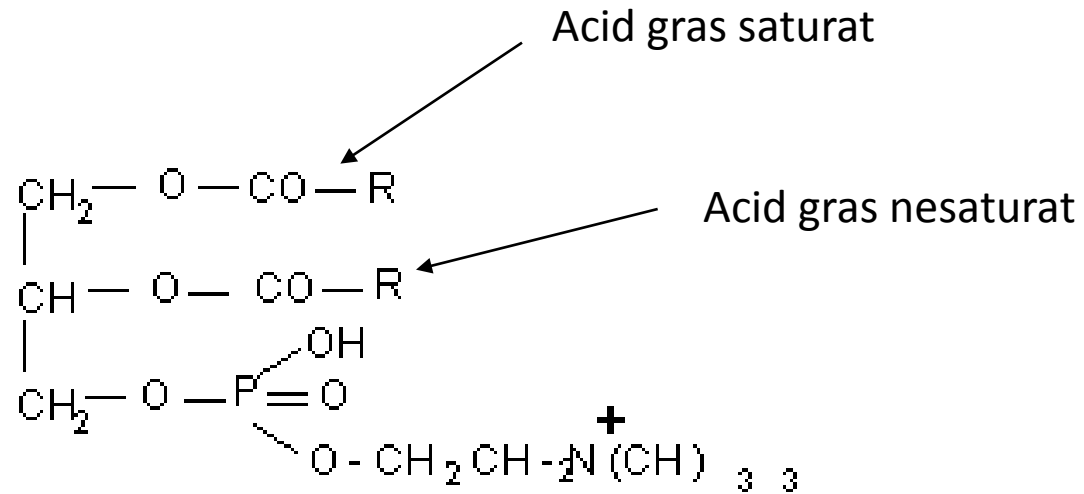
Inozitolfosfolipidele



GLICEROFOSFOLIPIDE

Colinfosfolipide

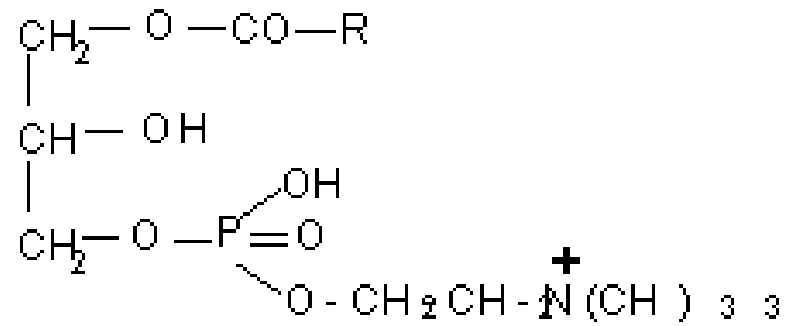
Lecitinele



GLICEROFOSFOLIPIDE

Colinfosfolipide

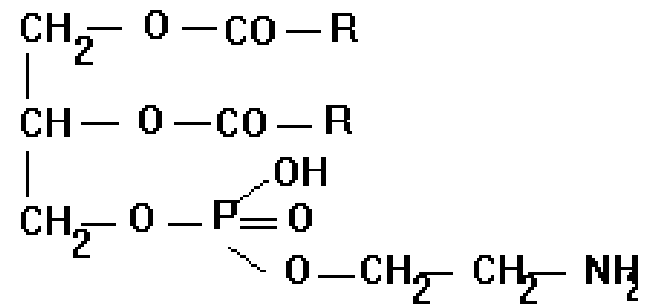
Lizolecitinele



GLICEROFOSFOLIPIDE

Colaminfosfolipide

Cefalinele



Clasificarea lipidelor

