Francisc Vasile DULF

Elemente de

Biochimie Structurală

CLUJ-NAPOCA

2013

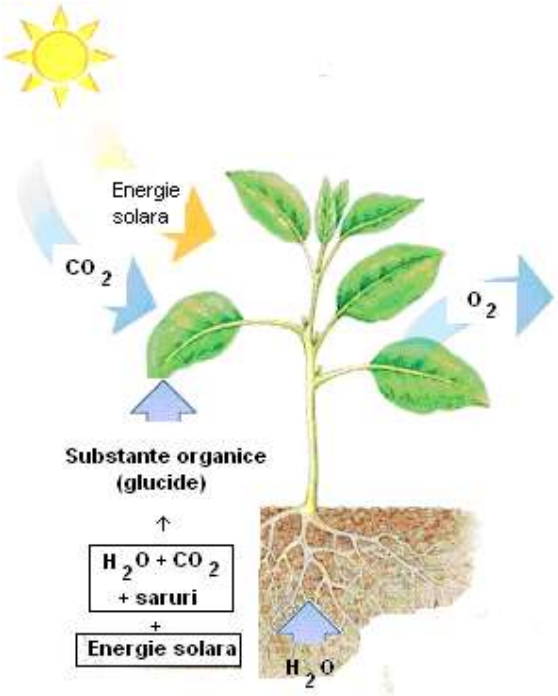


Figura I.1. Procesul de sinteză a substanţelor organice prin fotosinteză

Prin fotosinteză se consumă anual aprox. 400 x 10^9 t de CO_2, formându-se aprox. 270 x 10^9 t de glucoză şi se eliberează aprox. 290 x 10^9 t de oxigen. Regnul vegetal reprezintă cea mai importantă sursă a alimentelor necesare omului. Proteinele, grăsimile (lipidele), glucidele, vitaminele, substanţele minerale şi apa constituie substanţele fundamentale ale alimentelor (*principii alimentare*). Substanţele organice sunt sintetizate de plante, acestea fiind transmise apoi prin intermediul furajelor la animale, care servesc în final drept hrană omului. Un meniu zilnic echilibrat pentru omul adult trebuie să conţină 118g substanţe proteice, 500g glucide şi aproximativ

56g lipide. La aceste substanţe de bază li se mai adaugă apa, substanţele minerale şi clasele de substanţe cu rol biologic activ.

CAPITOLUL 1. COMPOZIŢIA CHIMICĂ A ORGANISMELOR VEGETALE ŞI ANIMALE

1.1. Compuşii anorganici şi organici

Materia vie este formată din două clase principale de substanţe:

- substanţe organice;
- substanţe anorganice;

După rolul îndeplinit în organismele vii, **substanţele organice** pot fi grupate astfel:

- **Substanţe plastice:**
  - *Glucide, lipide, protide*- îndeplinesc funcţii structurale şi energetice şi sunt considerate ca fiind constituenţii de bază a materiei vii, având un rol esenţial în creşterea şi dezvoltarea organismelor.
- **Substanţe cu rol în procesele biologice:**
  - *Substanţe cu rol informaţional*- reprezentate de acizii nucleici.
  - *Substanţe cu rol catalitic*- reprezentate de enzime.
  - *Substanţe cu rol de reglare*- reprezentate de enzime, vitamine, fitohormoni, pigmenţi, anticorpi etc. Influenţează, controlează şi reglează procesele metabolice, contribuind astfel la funcţionarea organismului ca un tot unitar, respectiv la schimbul de substanţe al acestuia cu mediul exterior.
- **Substanţe intermediare şi finale de metabolism:**

- *Glicozide, lignine, taninuri, uleiuri volatile, alcaloizi, substanţe cu rol antibiotic şi diverse molecule organice (alcooli, amine, amide, aldehide, cetone etc.)*- contribuie la formarea aromei, gustului, mirosului florilor şi fructelor. Ele sunt sintetizate preponderent din substanţele plastice, în urma unor procese metabolice.

Dereglările metabolice pot apărea atât din cauza insuficienţei unor substanţe nutritive, în special cele cu rol plastic şi reglator (proteine, vitamine, hormoni etc.) cât şi din cauza excesului de nutrienţi, cum ar fi glucidele, lipidele şi chiar excesul de vitamine şi substanţe minerale.

Materia vie este formată predominant (99,9%) din compuşii a 12 elemente, numite ***macrobioelemente*** *(elemente plastice).* Acestea sunt: C, H, O, N, P, S, Cl, Si, Mg, K, Na, Ca.

Primele patru elemente chimice: C, O, H, N, reprezintă peste 99% din masa totală a organismelor vii găsindu-se în proporţii diferite în plante, animale şi în organismul uman. În proporţii mai reduse, (aproximativ 1%), dar manifestând un important rol biocatalitic în procesele metabolice, se găsesc o serie de microbioelementele (oligobioelemente): B, V, Mn, Co, Ni, Mo, Cu, Zn etc. De ordinul milionimilor de procente au fost identificate în cenuşa plantelor şi ultrabiomicroelemente: Au, Ag, Hg, Pb, Ge etc.

Carbonul (C) intră în compoziţia compuşilor organici din plante, reprezentând aproximativ 50% din substanţa uscată.

Hidrogenul (H) atinge o concentraţie de aprox. 6-7% din substanţa uscată la plante. Intră în compoziţia tuturor substanţelor organice şi a apei din organism.

Oxigenul (O) se găseşte în proporţie de 20-30% în majoritatea compuşilor organici din plante, participând alături de hidrogen la reacţiile de oxido-reducere.

Azotul (N) apare în compoziţia protidelor (aminoacizi, peptide, proteine). În plante proporţia de azot ajunge la aprox. 1.5%.

Fosforul (P) se găseşte în plante într-un procent de 0.1-1.1%. Apare în compoziţia compuşilor cu rol biologic important, cum ar fi enzimele, lipidele complexe etc.

Sulful (S), cu rol în creşterea şi dezvoltarea plantelor, intră în compoziţia unor biomolecule, cum ar fi proteinele, vitaminele, glicozidele etc., atingând procente cuprinse între 0.02-1.8% din substanţa uscată.

Clorul (Cl) favorizează depozitarea amidonului, formarea taninurilor etc. Excesul de clor este dăunător pentru culturile de cartofi, legume, viţă de vie etc.

Potasiul (K) joacă un rol important (favorizează) în procesul de absorbţie a apei prin rădăcinile plantelor. Stimulează creşterea şi reproducerea acestora. Îndeplineşte funcţii catalitice în fotosinteză, cu rol în acumularea glucidelor. Acţionează ca şi activator al multor enzime implicate în procesul de biosinteză a substanţelor proteice.

Sodiul (Na) are rol asemănător cu cel al **potasiului.**

Calciul (Ca) este un metal biogen indispensabil tuturor plantelor verzi, fiind un element important în compoziţia protoplasmei. Lipsa calciului în plante, împiedică dezvoltarea acestora şi micşorează rezistenţa lor la secetă şi ger. Calciul participă la accelerarea procesului de transpiraţie şi alături de K şi Na, favorizează absorbţia a apei prin rădăcinile plantelor.

Magneziul (Mg) intră în compoziţia clorofilei. Are rol catalitic, activând o serie de enzime (fosfataza, carboxilaza etc.); rol în fixarea fosforului ca fosfat de magneziu, de unde acesta poate fi uşor asimilat în biosinteza diverselor biomolecule.

Siliciul (Si) are rol important în formarea scheletelor şi tulpinilor unor plante (cereale). Forma lui coloidală favorizează asimilarea fosforului.

Sărurile minerale se găsesc în plante atât sub formă disociată (cationi şi anioni), cât şi sub formă nedisociată, greu solubile. Principalii cationi din plante sunt: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, iar anionii cei mai importanţi sunt: NO_3^{-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Cl^{-}.

Deşi este constituită pornind de la molecule mici, cu compoziţie elementală simplă, (H_2O, CO_2, NH_3, aminoacizi, monoglucide, lipide simple etc.), materia vie este total diferită prin proprietăţi de cea minerală, caracterizându-se printr-un înalt grad de complexitate şi organizare, într-o mare varietate de forme, rezultat al procesului de evoluţie îndelungat.

Într-o primă etapă, printr-o mare diversitate de reacţii biochimice, organismele vii sintetizează biomolecule primordiale: câteva tipuri de monozaharide, 20 de aminoacizi, opt nucleotide, câţiva acizi graşi şi alcooli.

A doua etapă a chimiei celulare constă în policondensarea moleculelor primordiale sub formă de macromolecule: proteine, acizi nucleici, polizaharide, lipide complexe. Prin repetarea aceluiaşi gen de biosinteză, din molecule mici se formează treptat macromolecule, proces care decurge cu randament maxim şi fără formare de compuşi intermediari.

Componenţii celulari, în afară de dimensiuni, se deosebesc şi prin caracterul lor specific sau nespecific. În timp ce biomoleculele promordiale

(monozaharidele, aminoacizii, nucleotidele, acizii graşi) sunt identice în toate organismele vii (vegetale şi animale) altele prezintă specificitate de specie, de organ şi mai ales de individ. *Constituenţii celulari specifici* sunt macromoleculele proteice şi acizii nucleici, care pot exista într-o varietate practic infinită, dar fiecare celulă, fiecare organism cuprinde un set distinct de proteine şi de acizi nucleici. Diversitatea structurală a celor 5 milioane de specii de proteine şi un număr corespunzător de specii de acizi nucleici, se realizează prin combinarea a 20 de aminoacizi pentru proteine şi câte patru tipuri de nucleotide pentru acizii nucleici.

Schimburile de materie şi de energie dintre organism şi mediu, care definesc însăşi viaţa, implică desfăşurarea unui număr mare de reacţii chimice, care alcătuiesc metabolismul, cu două laturi principale:

• *catabolismul* (degradarea constituenţilor celulari la compuşi mai simpli) implică procese exergonice, în care se produce energie;

• *anabolismul* (edificare şi refacerea constituenţilor celulari) decurge prin reacţii endergonice, în care se consumă energia mobilizată în procesele catabolice.

La baza activităţii chimice celulare stau biocatalizatorii (enzime), care catalizează multitudinea de reacţii care alcătuiesc metabolismul. Enzimele sunt proteine care se caracterizează printr-o activitate catalitică mult superioară catalizatorilor chimici şi o înaltă specificitate.

1.2. Apa şi rolul ei în organismele vii

Apa:

- Are un **rol structural** important, deoarece participă la formarea

tuturor celulelor şi a ţesuturilor, fiind o componentă indispensabilă a materiei vii.

- Are rol însemnat în **transportul** diverselor substanţe în organismele vegetale: transportă seva brută de la rădăcini spre frunze şi seva elaborată de la frunze spre organele de depozitare.
- Uşurează **absorbţia substanţelor** anorganice şi organice din sol în organismele vegetale.
- Asigură în organism **mediul necesar bunei desfăşurări a reacţiilor biochimice** (reacţii de hidroliză, oxido-reducere etc.). Furnizează ionii de H^+ şi HO^-, necesari menţinerii echilibrului acido-bazic, activităţii enzimatice etc.
- Participă la reacţii de **sinteză şi degradare** din organismele vii.
- Are o **putere mare de solubilizare** a diverselor substanţe, ajutând la formarea soluţiilor moleculare şi a celor coloidale în organismele vii.
- Are rol important în procesele de **termoreglare**, de **transpiraţie şi de eliminare a substanţelor de excreţie**.
- Constituie un mijloc eficient de **apărare a organismelor vii împotriva frigului**, deoarece ea are o căldură specifică mare (căldura necesară pentru a ridica temperatura a 1g substanţă cu 1 ^oC). Din această cauză temperatura organismelor nu se schimbă brusc, când temperatura mediului extern variază într-un interval scurt.
- Constituie un mijloc eficace de **apărare contra căldurii,** datorită căldurii de vaporizare mari (538.4 calorii) care o caracterizează (căldură de vaporizare: reprezintă numărul de calorii necesare pentru

evaporarea a 1g de apă la 100 ^{o}C). Organismele vii ca să evapore apă consumă multă căldură, ceea ce va duce la răcirea acestora.

În organismele vegetale, apa se găseşte:

- Extracelular- reprezentată de: apa de circulaţie intravasculare (vase lemnoase, liberiene etc.); lichidul interstiţial (scaldă toate celulele); apa lacunară, a spaţiilor interorganice etc.
- Intracelular- sub trei forme: *apă legată*, nu îngheaţă nici la - 60 ^{o}C (apa care intră în componenţa compuşilor organici); *apă absorbită* (apa care asigură starea coloidală a materiei vii protoplasmatice); *apă liberă*.

Conţinutul de apă a organismelor vii depinde de vârstă, starea fiziologică, regiunea geografică şi intensitatea metabolismului. Organismele tinere au un conţinut mai ridicat de apă decât cele bătrâne. O dată cu înaintarea vârstei creşte conţinutul de substanţe organice şi scade cantitatea de apă.

Determinarea conţinutului de apă din diferite părţi (organe) vegetale se face prin încălzirea acestora la 105 ^{o}C. Materialul vegetal ce rămâne după evaporarea apei, formează *materia uscată (substanţă uscată)*, care este compusă dintr-o parte combustibilă (materia organică) şi dintr-o parte necombustibilă (substanţe minerale).

CAPITOLUL 2. GLUCIDE

2.1. Definiţie. Clasificare

Glucidele sunt compuşi cu funcţiuni mixte, de tip polihidroximonocarbonilic (conţin în molecula lor o grupare carbonilică şi mai multe grupări hidroxilice), ori produşi de (poli)condensare a mai multor astfel de structuri.

Această clasă de compuşi este cunoscută şi sub denumirile de ***zaharide*** sau ***hidraţi de carbon***. Cea mai veche este cea de *hidraţi de carbon (carbohidraţi)*, care derivă de la compoziţia generală $C_n(H_2O)_m$, formulă ce sugerează că acestea conţin doar carbon şi apă. Denumirea de *glucide* sau *zaharide* s-a atribuit datorită gustului dulce al multor glucide (*glikis- dulce* în limba greacă; *saccharum- zahăr* în limba latină). În realitate, nici una dintre aceste denumiri nu reflectă o caracteristică generală, deoarece există reprezentanţi care nu au gust dulce (amidon, celuloză etc.), respectiv, se cunosc hidraţi de carbon care nu pot fi definiţi după formula sus menţionată, cum ar fi deoxiglucidele, metil glucidele etc. Cu toate aceste inconveniente, denumirea de **glucide** s-a adoptat ca denumire oficială. Frecvent se utilizează şi denumirea de *oze.*

Glucidele sunt compuşi foarte răspândiţi în natură, atât sub formă liberă (pentoze, hexoze), cât şi sub formă de combinaţii (glicozide, glicoproteide, glicolipide etc.). Reprezintă componente esenţiale ale hranei omului şi animalelor. Proporţia lor în regnul vegetal reprezintă peste 50% din substanţa uscată a organismelor vegetale superioare.

În organismele animale există un număr mai mic de reprezentanţi ai glucidelor, aflate într-o proporţie mai mică, comparativ cu protidele şi lipidele.

Glucidele, pe lângă importanţa lor ca substanţe de constituţie şi rezervă ale organismelor vii, îndeplinesc şi câteva funcţii specifice, cum ar fi: intră în compoziţia acizilor nucleici şi ale unor enzime, glicoproteide, respectiv glicolipide din membranele celulare.

Clasificarea glucidelor are în vedere următoarele criterii: felul grupării carbonilice, gradul de policondensare, numărul atomilor de carbon din moleculă şi gradul de omogenitate (Figura 2. 1.).

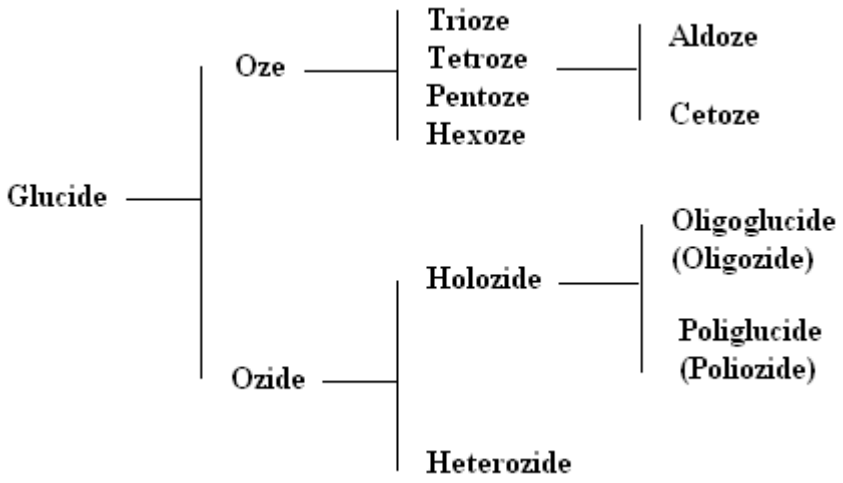


Figura 2.1. Clasificarea glucidelor.

Ozele (glucide nehidrolizabile), se clasifică în funcţie de natura grupei carbonil în *aldoze* (conţin o grupare aldehidică: $-CHO$) şi *cetoze* (conţin o grupare cetonică $>C=O$), iar în funcţie de numărul atomilor de

carbon din moleculă în: *trioze* (conţin 3 atomi de carbon), *tetroze* (conţin 4 atomi de carbon), *pentoze* (conţin 5 atomi de carbon), *hexoze* (conţin 6 atomi de carbon) *etc*.

Ozidele sunt clasa de glucide formate din mai multe resturi de molecule de monoglucide unite între ele prin *legături de tip glicozidic.* În funcţie de numărul resturilor de oze componente se clasifică în *oligoglucide* (cu număr de până la şase resturi de molecule de monoglucide) şi *poliglucide* (număr mai mare de şase resturi de molecule de monoglucide).

Ozidele se clasifică la rândul lor în *holozide* (se transformă prin hidroliză acidă sau enzimatică în monoglucide) şi *heterozide* (combinate cu alte substanţe de natură neglucidică, din care se pot pune în libertate prin hidroliză).

2.2. Monoglucide (Oze)

Monoglucidele sunt substanţe cu funcţiuni mixte, care conţin în molecula lor o grupare carbonilică şi una sau mai multe grupări hidroxilice (-OH). În natură cele mai răspândite monozaharide sunt *pentozele şi hexozele*.

2.2.1. Structura monoglucidelor. Formule de reprezentare

Monoglucidele pot fi reprezentate prin mai multe formule de structură: *formula aciclică; formule ciclice semiacetalice; formule ciclice perspectivice (Haworth*) şi *formulele conformaţionale*. Atomii de carbon se numerotează începând cu cel purtător al grupei funcţionale carbonil (sau cel vecin ei în cazul cetozelor).

- ***Formula aciclică (liniară sau carbonilică)*** (Figura 2.2.) este

corespunzătoare stării solide a glucidelor; ea pune în evidenţă natura grupelor funcţionale conţinute: hidroxil alcoolic, carbonil aldehidic sau cetonic:

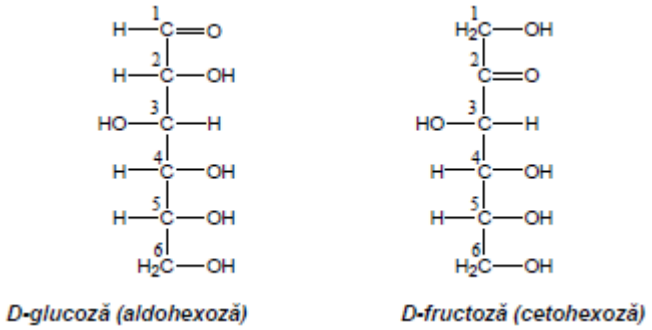
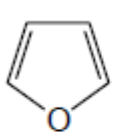


Figura 2.2. Formula liniară a monoglucidelor

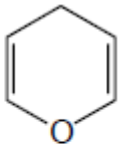
S-a constatat că aceste formule nu sunt întotdeauna în concordanţă cu proprietăţile fizico-chimice ale glucidelor pe care le reprezintă. Astfel, soluţiile monoglucidelor nu prezintă una dintre reacţiile specifice grupei carbonil (recolorarea fuxinei decolorate cu dioxid de sulf-reacţia Schiff). În plus, s-a constatat că una dintre grupele hidroxil ***(hidroxilul glicozidic)*** este mai reactivă şi prezintă proprietăţi deosebite. Aceste comportări specifice ale unor glucide au putut fi explicate după ce s-a stabilit că moleculele pentozelor şi hexozelor se prezintă sub *formă ciclică*, formând *semiacetali intramoleculari*.

- ***Formulele ciclice semiacetalice*** (Figura 2.3., 2.4.) *Formulele ciclice semiacetalice* rezultă în urma *reacţiei de semiacetalizare* dintre grupa carbonil şi grupa hidroxil de la C_4 sau C_5 de pe catena aldozei, respectiv C_5 sau C_6 de pe catena cetozei. Prin analogie cu denumirile heterociclilor formaţi din patru atomi de carbon şi un atom de oxigen

(*furan*), respectiv cel format din cinci atomi de carbon şi un atom de oxigen (*piran*), semiacetaii ciclici obţinuţi sunt denumiţi: *forma furanozică,* respectiv *forma*



Furan



Piran

piranozică.

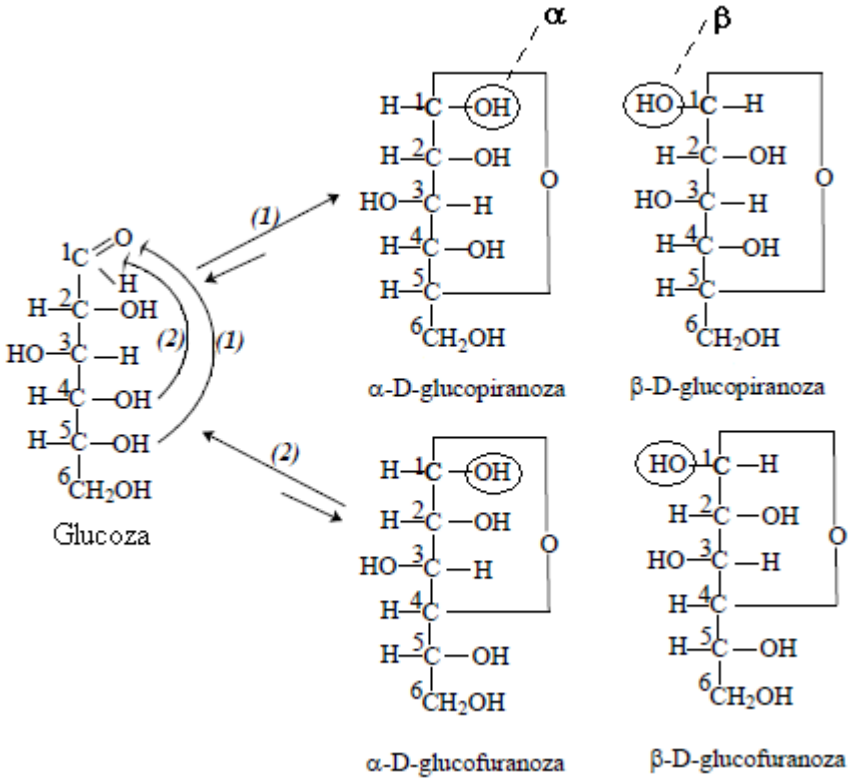


Figura 2.3. Formulele ciclice semiacetalice ale glucozei

În aceste structuri grupa funcţională carbonil este mascată, noua grupă hidroxil apărută, denumită *grupă OH semiacetalic sau glicozidic* este mai reactivă şi are proprietăţi diferite faţă de ale celorlalte grupe hidroxil alcoolice din moleculă. Ozele la care hidroxilul glicozodic este situat la dreapta în formula ciclică semiacetalică se notează cu *α,* iar cele la care acesta se află la stânga, se notează cu *β*. Izomerii care se deosebesc între ei prin poziţia hidroxilului glicozidic se numesc *anomeri*, iar fenomenul poartă numele de *anomerie* sau *izomerie α, β*. Anomeria a fost confirmată prin existenţa a două tipuri de *glicozide* α şi β.

În acelaşi fel pot fi reprezentate şi formulele ciclice semiacetalice ale cetohexozelor, de exemplu ale fructozei (Figura 2.4.):

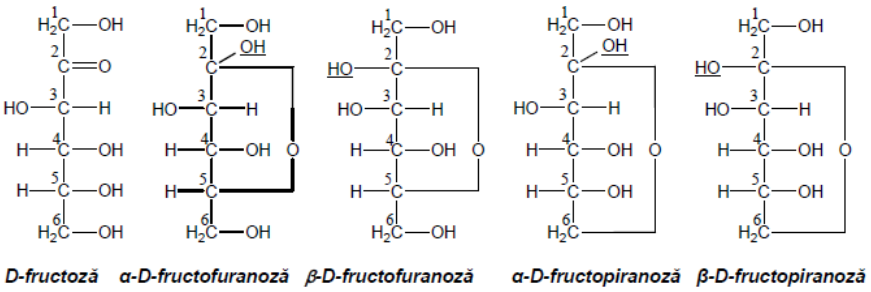


Figura 2.4. Formulele ciclice semiacetalice ale fructozei

- ***Formulele ciclice perspectivice (Haworth)*** (Figura 2.5.)

  Formulele ciclice perspectivice (Haworth) oferă o mai bună reprezentare a lungimii legăturii *C-O semiacetalice,* comparativ cu legătura de *C-O* dintre atomii de carbon din catenă şi grupele hidroxil,

sau legătura *C-C* din catenă. Se consideră că atomii ciclului fac parte dintr-un plan perpendicular pe planul hârtiei, faţă de care grupele hidroxil (cu excepţia celor de la carbonul cinci din forma furanozică şi carbonul şase din forma piranozică) aşezate în dreapta catenei aciclice se vor lega la covalenţele de sub planul ciclului, iar cele dispuse în stânga catenei se vor lega la covalenţele plasate deasupra planului ciclului. Ambele forme se află în soluţie în echilibru. În produsele naturale, pentru aldohexoze predomină forma piranozică, iar pentru aldopentoze forma furanozică.

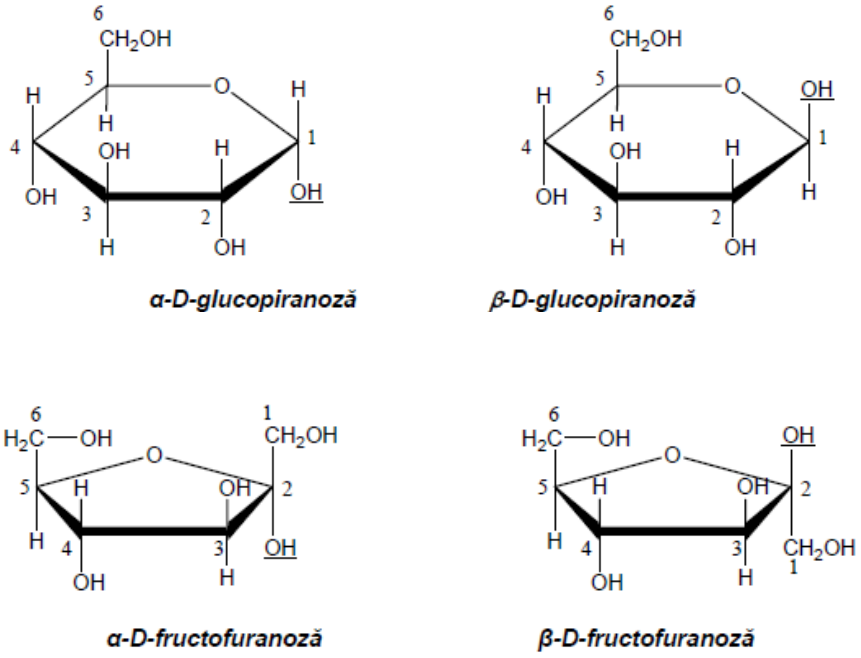


Figura 2.5. Formule de perspectivă ale glucozei şi fructozei

2.2.2. Monoglucide. Proprietăţi fizice

Monoglucidele sunt substanţe solide, cristaline, inodore, solubile în apă (datorită prezenţei grupelor hidroxil), greu solubile în solvenţi organici (alcool etilic,cloroform, eter etc.). Majoritatea monoglucidelor au gust dulce. Cea mai dulce este fructoza, după care urmează glucoza, galactoza, manoza etc. În prezenţa H_2SO_4 concentrat, ozele se deshidratează, înnegrindu-se, iar la temperatură ridicată se caramelizează.

Izomeria monoglucidelor

Izomerii sunt substanţe care au aceeaşi compoziţie, aceeaşi formulă moleculară dar au proprietăţi fizice şi chimice diferite, determinate de structura moleculară diferită. În cazul monoglucidelor se disting următoarele tipuri de izomerie:

- ***Izomerie structurală (de funcţiune sau de compensaţie)***- *izomerie datorată grupării carbonilice*- se referă la cele două tipuri de *oze (aldoze*- glucoza şi *cetoze*- fructoza), care se deosebesc unele de altele prin gruparea carbonilică.
- ***Stereoizomerie (izomerie spaţială)***- *izomerie datorată poziţiei grupărilor hidroxilice secundare din catena monoglucidelor.*
  - ***Izomeria geometrică*** stabileşte apartenenţa monoglucidelor la una dintre ***seriile sterice D*** *sau* ***L***, luând drept criteriu structura aldehidei glicerice, care având un ***atom de carbon asimetric*** (*un atom de carbon asimetric, simbolizat cu *C, este un atom de carbon hibridizat sp3 care are cele patru valenţe satisfăcute cu patru substituenţi diferiţi)*, prezintă două configuraţii: *D (+) aldehida glicerică* (cu grupa OH în dreapta atomului de carbon

asimetric), respectiv *L (-) aldehida glicerică* (cu grupa -OH în stânga atomului de carbon asimetric) (Figura 2.7.). Prin analogie, toate monoglucidele care au configuraţia atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de gruparea carbonil identică cu cea a atomului de carbon asimetric al D (+) aldehidei glicerice aparţin *seriei sterice D* (Figura 2.8. şi 2.9.), respectiv monoglucidele cu configuraţia L (-) aldehidei glicerice, fac parte din *seria sterica L*.

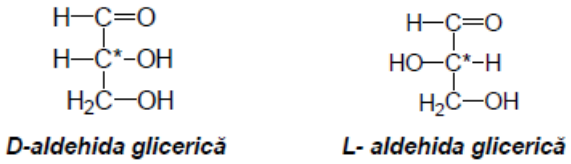


Figura 2.7. Aldehida glicerică D- şi L-

- ***Izomeria optică (enantiomeria).*** Datorită prezenţei atomilor de carbon asimetrici în moleculele monoglucidelor (cu exceptia dihidroxiacetonei), acestea prezintă fenomenul de izomerie optică, caracterizat prin rotirea planului luminii polarizate spre dreapta *(izomerul dextrogir*), sau spre stânga *(izomerul levogir*). Numărul izomerilor optici (stabilit de van't Hoff) este de 2^n, unde *n* este numărul atomilor de carbon asimetrici. De exemplu, aldozele cu patru atomi de carbon asimetrici (hexoze, forma liniară aciclică) vor avea $2^4 = 16$ stereoizomeri optici. *Glucoza* (*dextrogiră*) roteşte planul luminii polarizate spre dreapta (+), iar *fructoza (levogiră)* roteşte planul luminii polarizate spre stânga (-), amândouă aparţinând însă *seriei sterice D*. În realitate, numărul izomerilor

optici este mai mare, determinat la ciclizare de poziţia diferită a grupei *hidroxil glicozidic* faţă de atomul de carbon C_4: izomerul (anomerul α) corespunde poziţiei grupei -OH glicozidice de aceeaşi parte cu a grupei -OH de la C_4, iar izomerul (anomerul β) corespunde poziţiei grupei -OH glicozidice de parte opusă grupei -OH de la C_4 (Figura 2.8.).

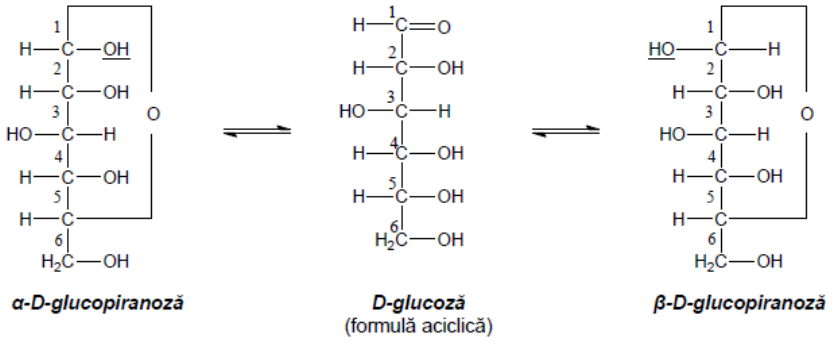


Figura 2.8. Anomerii α- şi β- ai glucozei

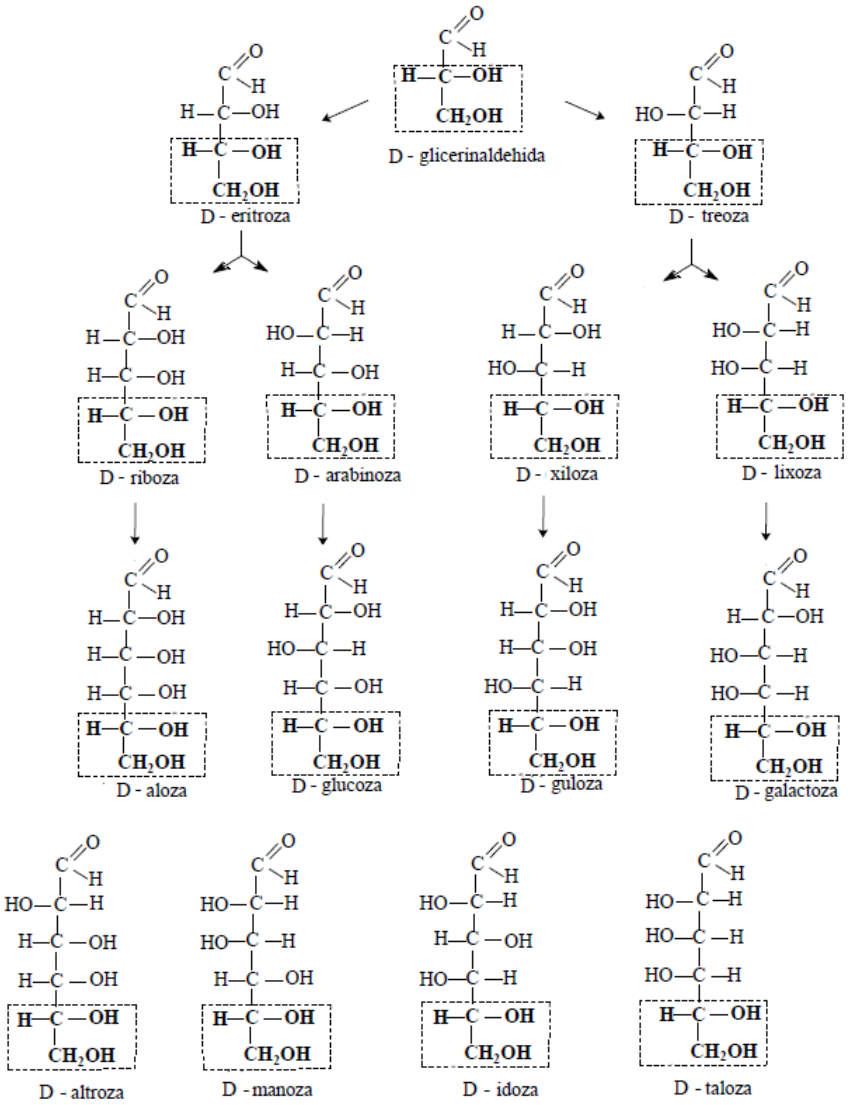


Figura 2.8. Seria D a aldozelor

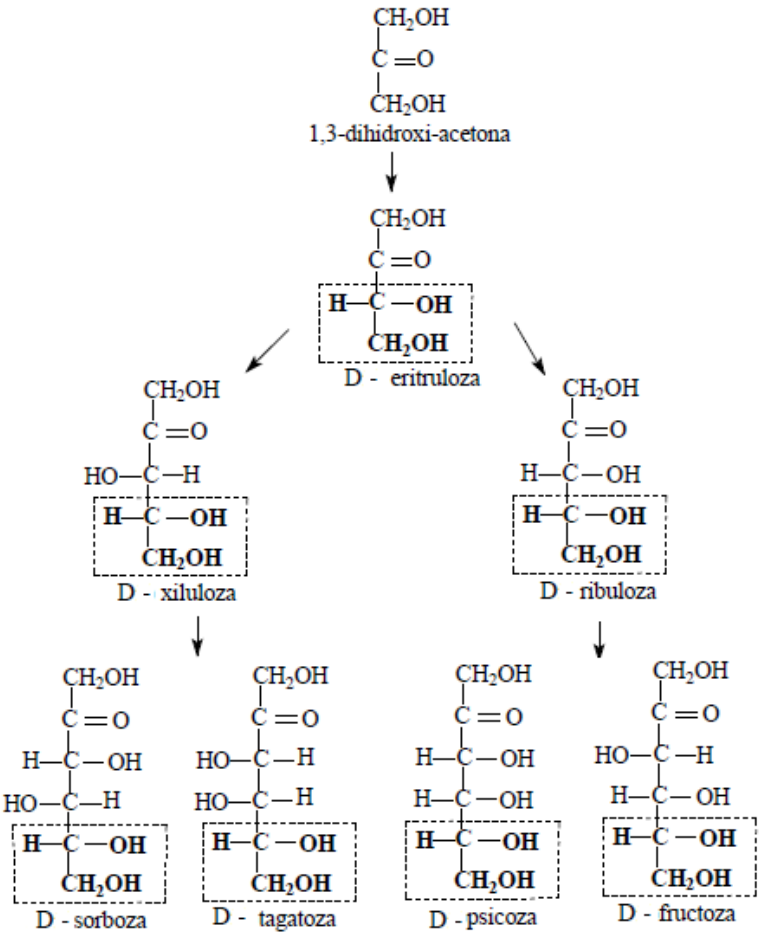


Figura 2.9. Seria D a cetozelor

2.2.3. Monoglucide. Proprietăţi chimice

Proprietăţile chimice ale monoglucidelor sunt determinate de grupările funcţionale pe care acestea le conţin (Figura 2.10.):

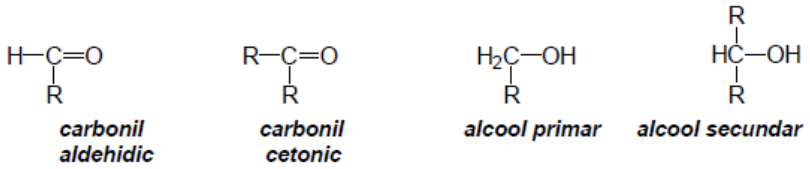


Figura 2.10. Grupări funcţional din structura monoglucidelor.

A. Proprietăţi determinate de gruparea carbonilică

A.1. Reacţii de reducere

Prin reducerea (hidrogenarea) grupei carbonil, în prezenţă de catalizatori (Pt, Pd, Ni etc.) sau amalgam de sodium, aldozele şi cetozele se transformă în *polialcooli* (*polioli*) cu acelaşi număr de atomi de carbon (*pentoli* din pentoze, *hexoli* din hexoze).

Din *D- glucoză*, prin reducere cu hidrogen (în prezenţa amalgamului de Na) se obţine *D- sorbitol (sorbită)* (Figura 2.11.).

D- fructoza, în funcţie de condiţiile de reacţie, formează prin reducere doi hexoli: *D-sorbitol şi D- manitol* (Figura 2.12).

Pentolii şi hexolii, în organismele vegetale şi animale, se găsesc atât sub formă aciclică cât şi sub formă ciclică, numiţi *ciclitoli* sau *ciclite.* Dintre polialcoolii ciclici, cei mai importanţi sunt *quercitolii* (conţin cinci gupări –OH în moleculă) şi *inozitolii* (conţin şase gupări –OH în moleculă). Ei se formează din monoglucide printr-un mecanism de aldolizare intramoleculară (Figura 2.13).

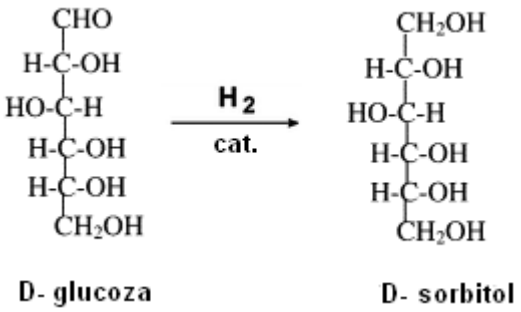


Figura 2.11. Hidrogenarea *D- glucozei*

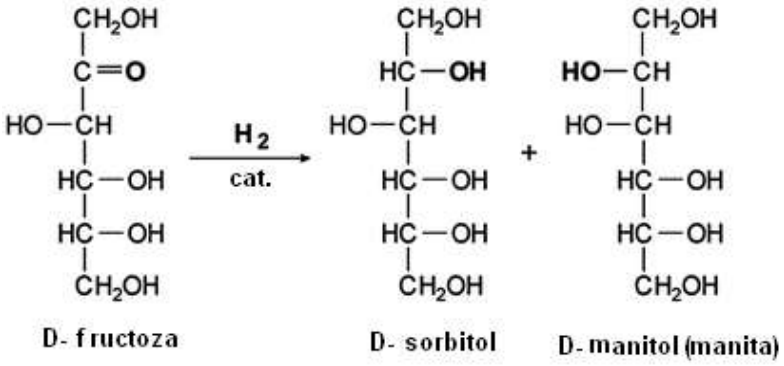


Figura 2.12. Hidrogenarea *D- fructozei*

Figura 2.13. Formarea ciclitolilor

A.2. Reacţii de oxidare

Monozaharidele, datorită grupărilor carbonilice libere sau mascate (sub formă de –OH glicozidic) din structura lor, manifestă un caracter reducător puternic (se oxidează). În funcţie de natura oxidantului, oxidarea monoglucidelor poate fi: *blândă, energică şi protejată.*

- **Oxidarea blândă**

  Dintre toate grupele funcţionale prezente în monoglucide, cea mai sensibilă la procesul de oxidare este grupa carbonil aldehidică liberă. Oxidarea blândă se realizează cu agenţi oxidanţi slabi, cum ar fi apa de clor, hipocloriţi, Ag_2O, reactiv Tollens, reactiv Fehling, aldozele transformându-se în *acizi aldonici* (Figura 2.14), care prin deshidratare formează *lactonele* acizilor gluconici.

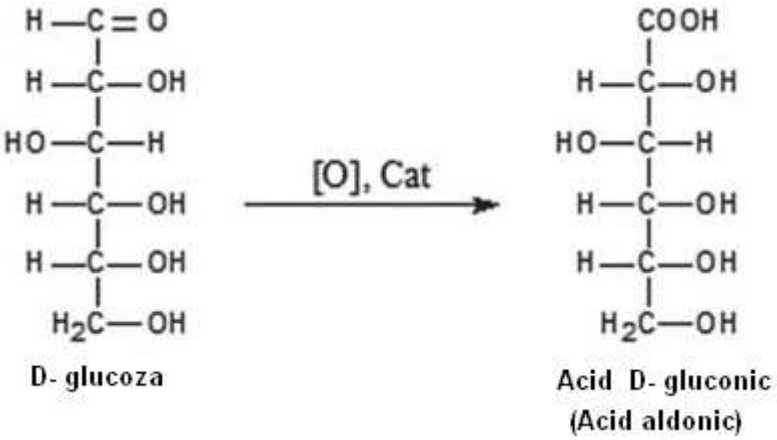


Figura 2.14. Oxidarea blândă a glucozei

Acizii aldonici sunt solubili în apă, prezintă activitate optică, formează săruri cu aplicabilitate în medicină. Gluconatul de calciu, de

exemplu, se utilizează ca agent calcifiant. Cetozele sunt rezistente la acţiunea oxidanţilor slabi.

- **Oxidarea energică**

  Oxidarea energică a monoglucidelor se realizează cu ajutorul unor agenţi oxidanţi puternici (acid azotic (HNO_3) concentrat; $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$).

  La aldoze, oxidarea are loc la gruparea carbonilică şi la gruparea –OH primară (–OH de la ultimul atom de carbon din catena structurii liniare). Acizii dibazici obţinuţi se numesc *acizi zaharici*.

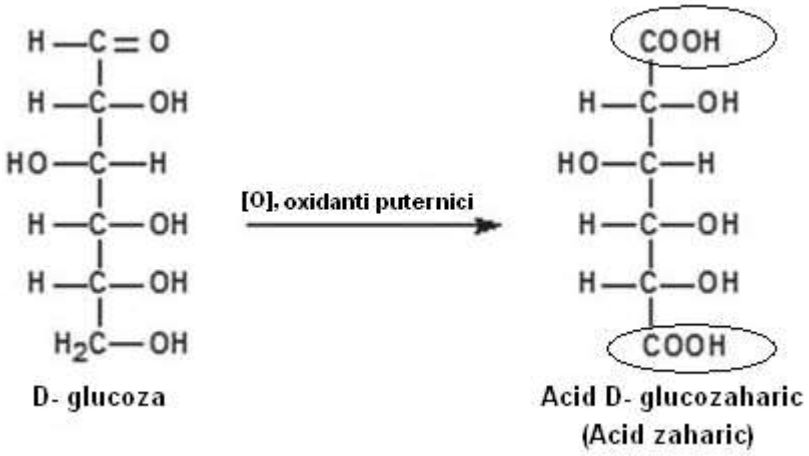


Figura 2.15. Oxidarea energică a glucozei

Acizii zaharici sunt importanţi la identificarea glucidelor, fără a avea un rol biologic deosebit.

La cetoze, în condiţii de oxidare energică, se produce de obicei ruperea catenei carbonice după gruparea carbonilică, rezultând produşi de oxidare cu un număr mai mic de atomi de carbon. Din fructoză se obţine acidul oxalic şi acidul tartric (Figura 2.16.).

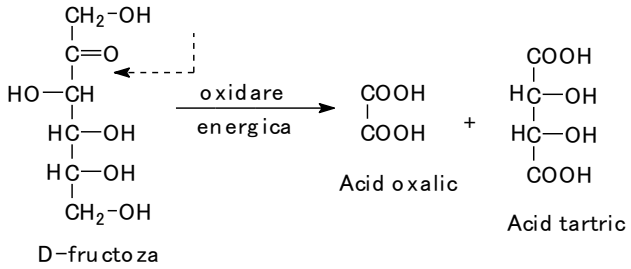


Figura 2.16. Oxidarea energică a fructozei

- **Oxidarea protejată**

  Acest tip de oxidare a aldozelor decurge prin protejarea prealabilă a grupei carbonil, respectiv hidroxilul glicozidic, prin reacţii de condensare sau eterificare, obţinându-se monoacizi numiţi *acizi uronici* (Figura 2.17.).

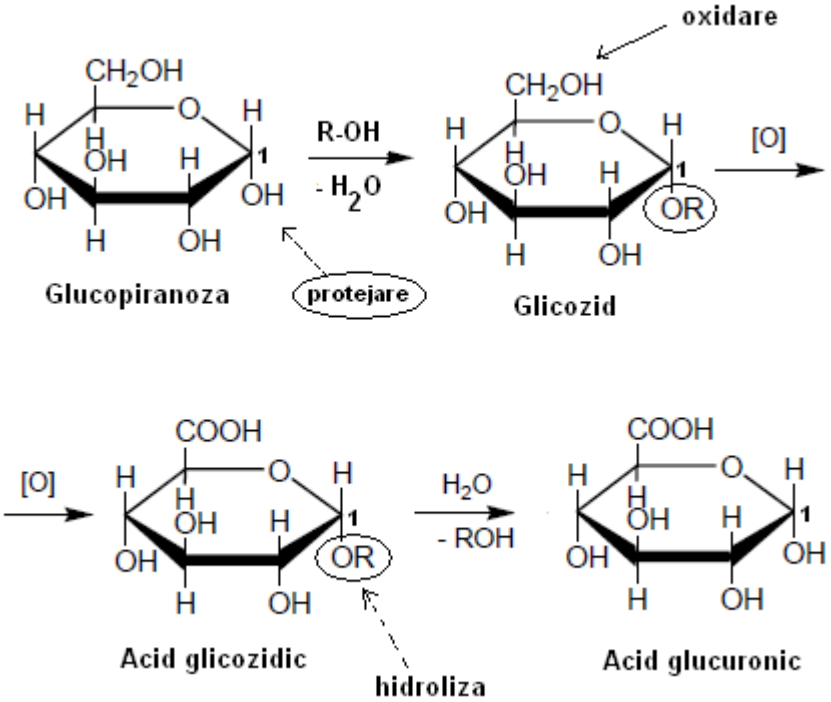


Figura 2.17. Oxidarea protejată a glucozei

Acidul glucuronic se găseşte în urina şi serveşte la eliminarea unor compuşi toxici din organism prin îndepărtarea resturilor aromatice rezultate la degradarea proteinelor.

Acidul galacturonic (produsul de oxidare a galactozei) este o componenta de baza a acidului pectic şi a pectinei (polizaharida de schelet) aflată în pereţii celulelor plantelor, în fructe şi ţesuturi tinere.

Monoglucide naturale mai importante

Unele monoglucide există libere în natură (trioze, tetroze, pentoze, hexoze), altele se găsesc sub formă de derivaţi, sau intră în constituţia oligozidelor şi poliozidelor.

- **Pentoze**

Aceste subsatanţe sunt larg răspândite în natură (mai puţin sub formă liberă) mai ales în regnul vegetal, sub formă de poliglucide (*pentozani*), glicozide şi esteri. În frunzele plantelor se găsesc cantităţi mici de pentoze, în proporţie mai mare se întânesc pentozani, poliozide care însoţesc celuloza. Cele mai importante dintre pentoze sunt: riboza, deoxiriboza, xiloza, arabinoza, ribuloza.

♦ ***Riboza*** şi ***deoxiriboza*** sunt componente ale acizilor nucleici ARN şi ADN şi ale unor enzime (Figura 2.25.).

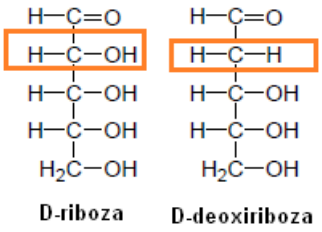


Figura 2.25. Structura liniară a ribozei şi deoxiribozei

♦ ***Xiloza*** (zahărul de lemn) este componentă a membranelor celulare vegetale, însoţind celuloza sub forma poliglucidelor *xilani*, mai ales în partea lemnoasă a plantelor (paie, coceni de

porumb, lemn de stejar, sâmburi de fructe etc.) (Figura 2.26.). ***Xiluloza*** (epimerul xilozei) participă la procesul de fotosinteză.

- ***Arabinoza*** este prezentă în liliacee, sucul fructelor şi în lemnul coniferelor. Poliglucidele arabinozei (*arabanii*) sunt răspândite în hemiceluloze, materii pectice, gume, mucilagii vegetale (Figura 2.26.).

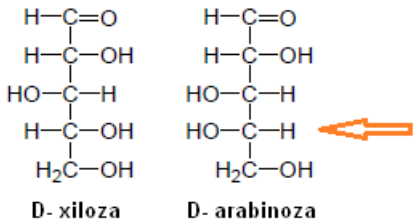
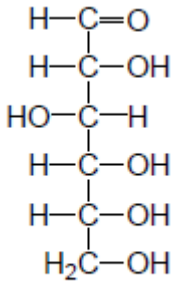


Figura 2.26. Structura liniară a xilozei şi arabinozei

• Hexoze

Hexozele sunt răspândite în regnul vegetal atât libere cât şi sub formă de derivaţi (holozide).

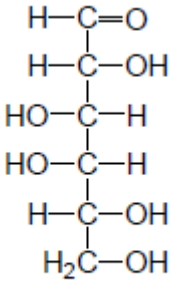
- ***Glucoza*** (dextroza, zahăr de amidon sau zahăr de struguri) este monoglucida cea mai răspândită şi importantă din punct de vedere biologic. În stare liberă se găseşte în toate fructele, în flori, în miere, în tomate, alături de fructoză şi zaharoză. Mierea de albine este un amestec echimolecular de D-glucoză şi D-fructoză. Glucoza intră în structura diglucidelor (zaharoza, maltoza, celobioza, lactoza) şi a poliglucidelor (amidon, celuloză). Din combinaţiile sale glucoza se separă prin hidroliză acidă sau enzimatică. Conţinutul de glucoză din plante variază în funcţie de temperatură şi de gradul de expunere la lumină a plantelor.



D- glucoza

Figura 2.27. Structura liniară a glucozei

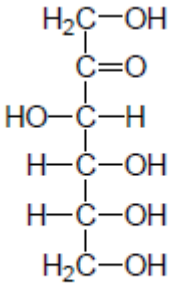
- ***Galactoza*** este o glucidă răspândită mai ales sub formă de diglucide (lactoza), triglucide (rafinoza) şi poliozidele (galactani, galactoarabani etc.) în agar-agar, gume şi mucilagii vegetale, glicozide şi lipide complexe.



D- galactoza

Figura 2.28. Structura liniară a galactozei

- ***Fructoza*** (zahărul din fructe, cea mai dulce dintre oze) este o cetohexoză răspândită atât în stare liberă, în fructe, cât şi sub formă de diglucide (zaharoza), poliglucide (inulina, fructani) şi glicozide.



D- fructoza

Figura 2.29. Structura liniară a fructozei

- ***Sorboza*** este o cetohexoză izomeră cu fructoza, răspândită în scoruşul de munte şi alte fructe, mai ales sub formă de sorbitol, care în contact cu aerul se oxidează la sorboză. Se utilizează la obţinerea acidului ascorbic (vitamina C).
- ***Aminoglucidele*** sunt derivaţi ai glucidelor care conţin şi grupa funcţională amino. Mai răspândite în natură sunt *glucozamina,* componentă a chitinei (poliglucidă a exoscheletului insectelor şi racilor) şi *galactozamina* (componentă a glicolipidelor).

2.3. Oligoglucide (Oligozide)

Oligoglucidele, din punct de vedere structural, sunt substanţe organice care se formează prin condensarea monoglucidelor identice sau diferite:

$$n\,(\text{Monoglucide}) \xrightarrow[-\,(n-1)\,H_2O]{} \text{Oligoglucide}$$

2.3.1. Oligoglucide. Clasificare

Oligoglucidele pot fi clasificate după două criterii:

- după *caracterul chimic* şi
- după *structura* lor.

După *structura* lor (după numărul unităţilor de monoglucide (*n*)), oligozidele pot fi: *di-, tri-, tetra-, penta-, hexaglucide.*

După *caracterul chimic* oligoglucidele pot fi *reducătoare* şi *nereducătoare*.

- **<u>Oligoglucidele reducătoare</u>**

  Oligoglucidele reducătoare se formează prin eliminarea unei molecule de apă între o grupă hidroxil *glicozidică (semiacetalică)* a unei monoglucide şi o *grupă hidroxil neglicozidică* a celei de a doua oze. După poziţia hidroxilului glicozidic care ia parte la formarea oligoglucidelor, acestea pot fi izomeri α sau β, legăturile care se formeză numindu-se α- sau β- glicozidice (legături monocarbonilice).

  Oligoglucida formată posedă un hidroxil glicozidic liber (la ultimul rest de monoglucidă) care se poate oxida (Figura 2.30.), deci manifestă **caracter reducător** faţă de reactivul Tollens, reactivul Fehling etc.

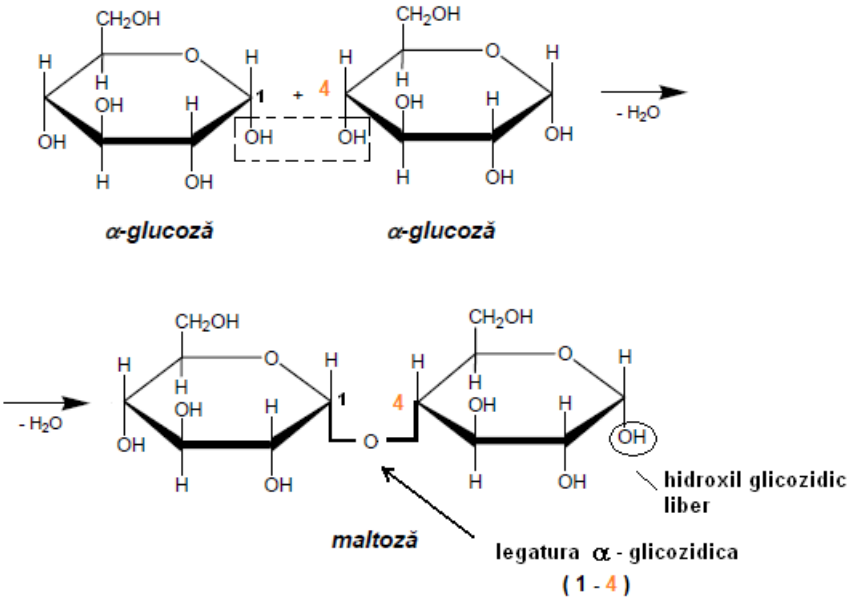


Figura 2.30. Formarea maltozei (diglucidă reducătoare)

- **<u>Oligoglucidele nereducătoare</u>**

  Oligoglucidele nereducătoare apar când la formarea legăturii eterice participă ambele grupe hidroxil glicozidice (Figura 2.31.). Ele nu au caracter reducător deoarece nu mai au nici un –OH glicozidic liber (nu pot fi oxidate cu nici unul din agenţii oxidanţi amintiţi (reactivul Tollens, reactivul Fehling etc).

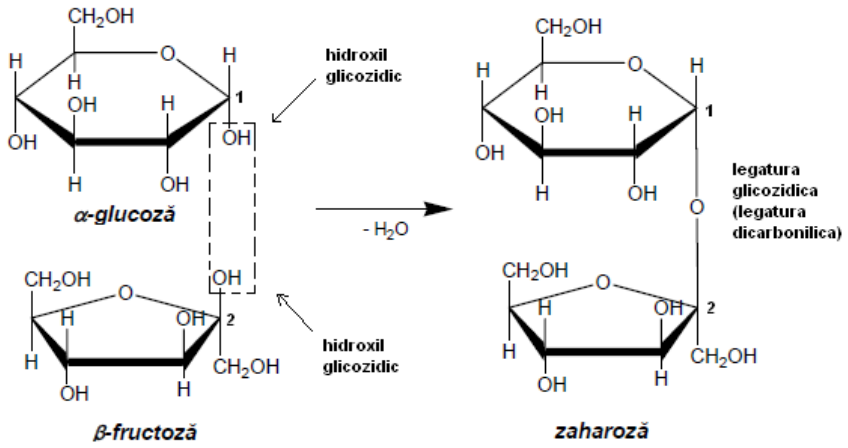


Figura 2.31. Formarea zaharozei (diglucidă nereducătoare)

2.3.2. Oligoglucide naturale. Reprezentanţi

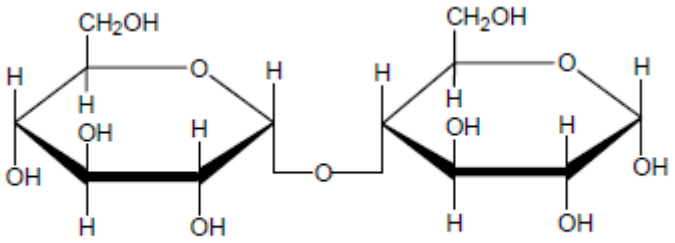
A. Diglucidele

Diglucidele, constituite din două resturi de monoglucide, sunt cele mai importante şi mai răspândite oligoglucide din natură.

- **Diglucide reducătoare**

  Maltoza

  Maltoza este o diglucidă omogenă formată din două resturi de *α-D-glucopiranoză* unite prin legătură *1,4-α-glicozidică* (Figura 2.32).



maltoză

Figura 2.32. Structura maltozei

Se găseşte liberă în seminţele cerealelor în curs de germinare, în orzul încolţit (zahăr de malţ) şi este unitatea structurală a poliglucidei *amidon.* Maltoza, fermentează uşor eliberând prin hidroliză enzimatică (sub acţiunea *maltazei*) două molecule de *α-D-glucopiranoză.*

Celobioza

Celobioza este formată din două resturi de β-D-glucopiranoză, unite prin legătura 1,4-β-glicozidică (Figura 2.33.).

Se găseşte liberă în cantităţi mici în seva unor arbori şi reprezintă unitatea structurală a celulozei. Prin hidroliza acidă sau enzimatică (sub acţiunea *celobiazei* din microflora aparatului digestiv al ierbivorelor), celobioza eliberează două molecule de β-D-glucopiranoză.

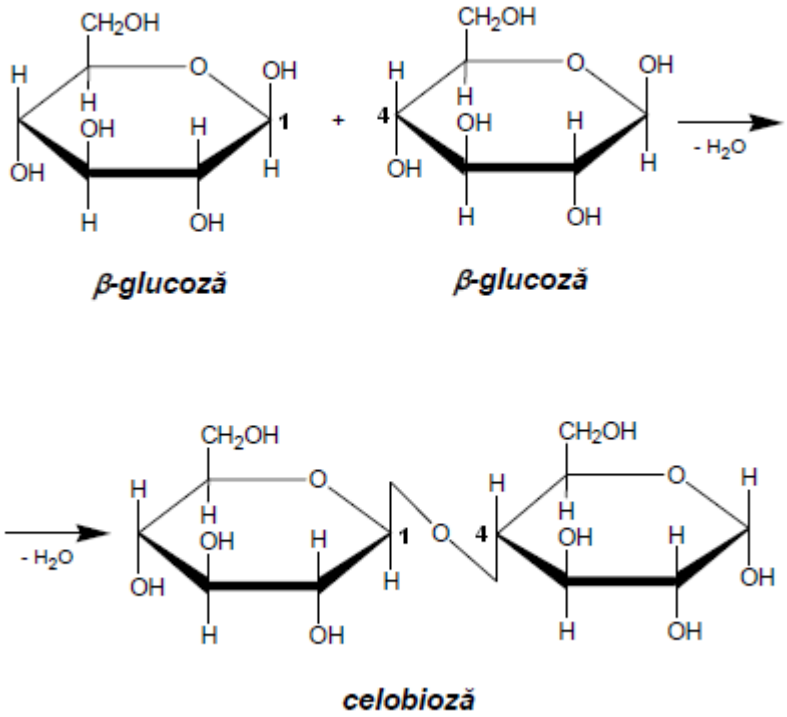


Figura 2.33. Formarea celobiozei

Lactoza (zahărul din lapte)

Lactoza este o diglucidă neomogenă, formată dintr-un rest de *β-D-galactoză* şi unul de *α-D-glucoză***,** unite prin legătură *1,4-β-glicozidică* (Figura 2.34).

În stare liberă se găseşte în laptele tuturor mamiferelor în proporţie de 2-6%, iar în plante în polenul unor flori şi fructe tropicale.

Lactoza este o diglucidă care fermentează greu, sub acţiunea bacteriilor lactice transformându-se în acid lactic. Este o substanţă solidă, cu gust dulce, solubilă în apă şi insolubilă în alcool. Zerul obţinut la prepararea brânzeturilor constituie o sursă naturală

importantă pentru această diglucidă, din care se poate obţine prin tratare cu metanol.

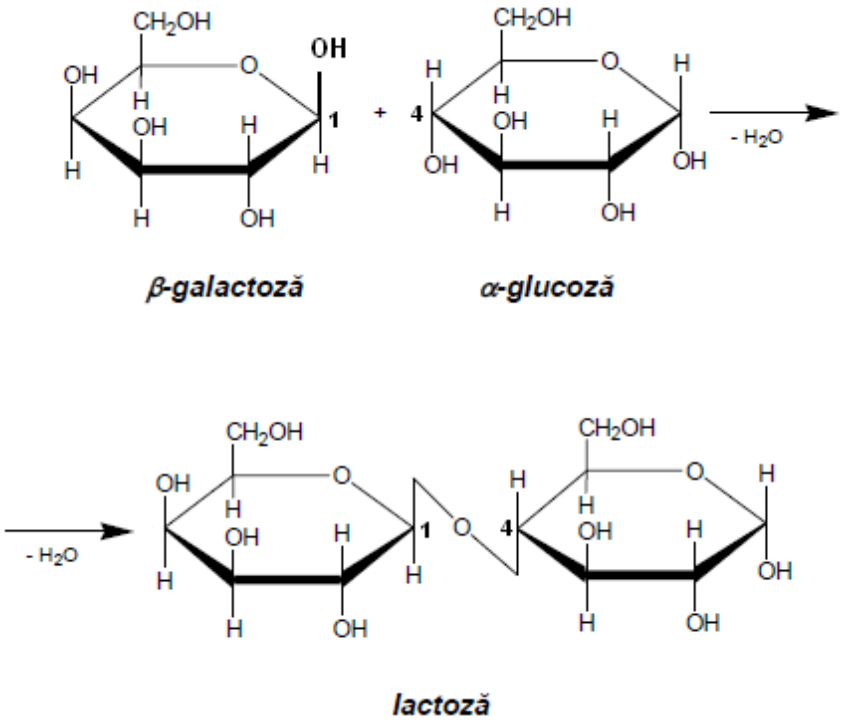


Figura 2.34. Formarea lactozei

- **Diglucide nereducătoare**

  Zaharoza (zahărul de sfeclă, de trestie)

  Zaharoza este cea mai răspândită diglucidă naturală. Este neomogenă, formată din α-D-glucopiranoză şi β-D-fructofuranoză, unite prin legătură 1,2-α,β-glicozidică (Figura 2.35.). În cantitate mică se găseşte în toate plantele alături de monoglucide, ca rezultat al fotosintezei şi este cea mai răspândită diglucidă naturală. În cantitate mare se află în rădăcinile sfeclei de zahăr: 8-20%, în tulpinile trestiei

de zahăr: 18-27%). Hidroliza în mediu acid sau sub acţiunea enzimei *zaharaza* conduce la un amestec echimolecular de α-D-glucoză şi β-D-fructoză, denumit *zahăr invertit*. Denumirea provine de la faptul ca zaharoza este dextrogiră ($[\alpha]_D$ = + 66.50), iar amestecul echimolar de α -Dglucopiranoza şi β-D-fructofuranoza este levogir ($[\alpha]_D$ = -200). Este o substanţă solidă, cristalină, solubilă în apă, insolubilă în solvenţi organici. Zaharoza se topeşte la +183 ^{o}C, iar soluţia prin răcire se caramelizează.

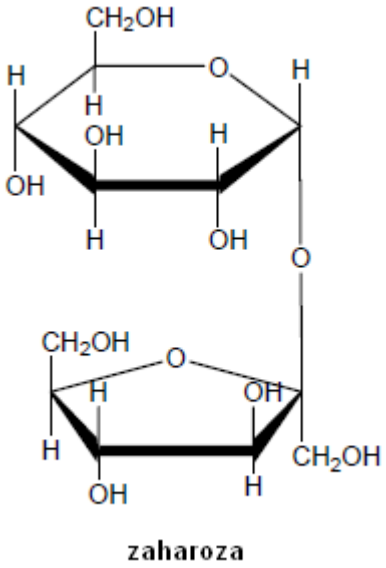


Figura 2.35. Structura zaharozei

Trehaloza (zahărul din ciuperci)

Trehaloza este o diglucidă , formată din două resturi de *α-D-glucoză,* unite prin legătura *1,1-α,α-glicozidică*. Se întâlneşte în ciuperci şi în limfa unor insecte.

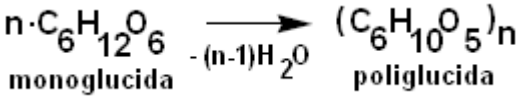
B. Triglucide (Triozide)

Triglucidele sunt constituite din trei resturi de monoglucide. Mai răspândite în natură sunt:

- ***rafinoza*** (triglucidă nereducătoare), formată din: α-D-galactoză, α-D-glucoză şi β -D-fructoză; este răspândită în sfecla de zahar (0.2-1%), seminţe de bumbac; în plante serveşte ca substanţă de rezervă;
- ***genţianoza*** (triglucidă nereducătoare), formată din două molecule de *β-D-glucoză* şi una de *α-D-fructoză*.

2.4. Poliglucide

Poliglucide (poliozidele) sunt compuşi macromoleculari formaţi dintr-un număr mare (n) de resturi de monoglucide, unite prin legături glicozidice.:



Numărul monoglucidelor cuprinse în macromoleculele poliglucidelor şi masa moleculară, depind de tipul de compus macromolecular, şi la plante de specia din care a fost izolată (de exemplu, celuloza din bumbac are M = 1,75 x 10^6, iar celuloza din lemn are M = 6 x 10^6). În ceea ce priveşte tipul de legături dintre unităţile constituente, în cazul poliglucidelor constituite din aldoze, legăturile sunt de tip glicozidic: *1,4*, sau *1,6*, sau *1,3*, mai rar *1,2*, iar în cazul poliglucidelor constituite din cetoze legăturile sunt de tip *1,5-glicozidice*.

2.4.1. Clasificarea poliglucidelor

Poliglucidele se împart în două grupe: poliglucide *omogene* şi *neomogene*.

Poliglucidele omogene (*hexozani*- formaţi din hexoze; *pentozani*- formaţi din pentoze) sunt compuse din resturi de monoglucide identice (sau derivaţii acestora), iar cele neomogene sunt formate din resturi de monoglucide diferite (sau derivaţii acestora).

Poliglucidele neomogene se împart în două subgrupe: poliglucidele neomogene *cu acizi uronici* şi *fără acizi uronici*.

Cele mai importante poliglucide omogene sunt: *amidonul, celuloza şi glicogenul.*

A. Poliglucide omogene

- **Amidonul**

  Este o poliglucidă vegetală, care se formează în plante în procesul de fotosinteză. Este larg răspândit în regnul vegetal ca glucidă de rezervă, sub formă de granule (de formă şi mărime specifică speciei vegetale) în tuberculi, seminţe şi părţi lemnoase ale plantelor. Nu are o structură unitară, fiind constituit din două componente: *amiloza* şi *amilopectina*.

  Amiloza. Reprezintă 20-30% din granula de amidon, este dispusă în interiorul acesteia şi prezintă o structură neramificată. Ea este constituită din mai multe unităţi de *maltoză* (constituite la rândul lor din molecule de *α-D-glucopiranoză*), unite prin legături *1,4-α-glicozidice* sub forma unei catene macromoleculare cu M = 50000-

500000, care este dispusă în spaţiu sub formă de spirală, formată din câte 4-6 molecule de *α-D-glucoză* (Figura 2.36.).

Amiloza formează cu apa sisteme disperse coloidale care prezintă cu iodul o **coloraţie albastră**.

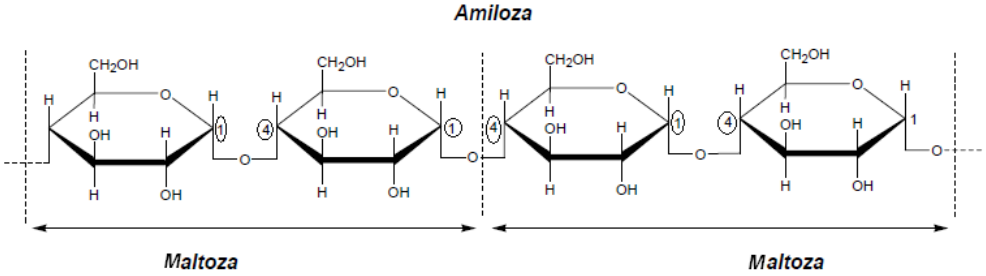


Figura 2.36. Structura amilozei

Amilopectina. Este componenta cu o structură ramificată, reprezentând 70-80 % din granula de amidon, fiind dispusă în învelişul acesteia. Este constituită ca şi amiloza din unităţi de *α-D-glucopiranoză* unite prin legături *1,4-α-glicozidice* (unităţi de *maltoză*), sub forma unei catene macromoleculare liniare, la care apar ca ramificaţii, catene laterale în care unităţile *1,4-α-glicozidice* sunt legate *1,6-α-glicozidic* (în medie ramificaţiile apar după 25 de resturi de glucoză) (Figura 2.37.). Gradul de polimerizare variază mult, iar masa moleculară a amilopectinei este de ordinul unui milion. Şi amilopectina formează cu apa sisteme disperse coloidale care prezintă cu iodul o coloraţie **roşie-brună.**

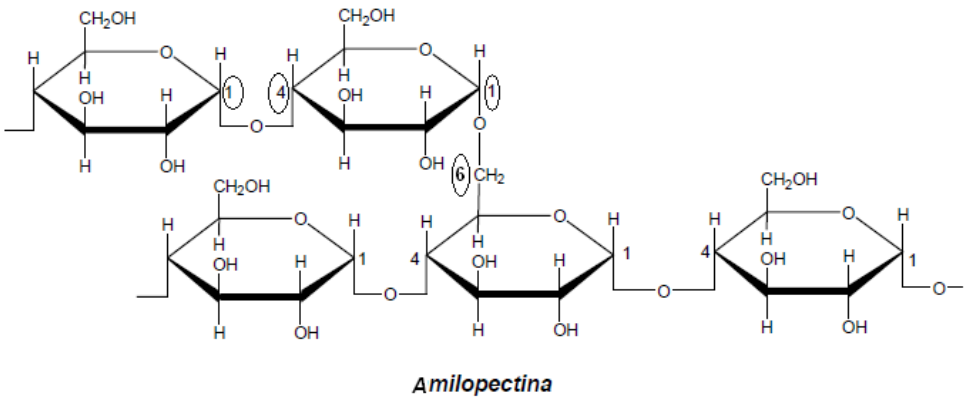


Figura 2.37. Structura amilopectinei

Proprietăţile amidonului

Proprietăţile amidonului sunt rezultanta proprietăţilor individuale ale componentelor sale. Amidonul este insolubil în apă rece.

În apă caldă, formează soluţii coloidale, respectiv, granulele se umflă, iar la o temperatură ridicată se sparg şi formează soluţii vâscoase sau geluri.

La răcire, se transformă într-un gel omogen (*coca* sau *cleiul de amidon*).

Prin hidroliză treptată, la cald, în prezenţa acizilor tari sau a enzimelor specifice *(amilaze*) care scindează doar legăturile *1,4-α-glicozidice*, amidonul se transformă în poliglucide cu catene mai scurte, denumite *dextrine.*

Legăturile *1,6-α-glicozidice* din catenele laterale ale amilopectinei nu sunt hidrolizate de *amilaze* ci de enzimele *1,6-α-glicozidaze***.**

Pentru scopuri industriale amidonul se extrage din cereale (grâu, porumb) şi cartofi. Este foarte des utilizat în industria alimentară (la

obţinerea alcoolului etilic, acidului lactic), în industria farmaceutică, textilă, la prepararea cleiurilor etc.

- **Celuloza**

Celuloza este o poliglucidă omogenă cu o structură macromoleculară rezultată prin policondensarea unui număr variabil de unităţi de *ß-D-glucopiranoză*.

La hidroliza menajată a celulozei rezultă unităţi de *celobioză* care sunt legate prin legături *1,4-ß-glicozidice* (Figura 2.38).

Celuloza este cea mai răspândită substanţă organică din natură fiind specifică regnului vegetal. Este componenta principală al pereţilor celulari vegetali (~ 30% în lemn, ~90% în bumbac, ~ 75% în cânepa, etc.)., substanţa de schelet care asigură rezistenţa mecanică şi fizico-chimică ridicată a ţesuturilor lemnului. Pe măsură ce ţesuturile şi organele plantelor îmbătrânesc, îşi măresc conţinutul de celuloză.

Celuloza nativă constă din macromolecule formate din 8000-12000 de unităţi de glucoză având mase moleculare de 1,3-2,0 milioane. Între macromoleculele filiforme ale celulozei, dispuse paralel pe o anumită lungime, se stabilesc legaturi de hidrogen puternice, ceea ce explica rezistenţa sa mecanica remarcabila (Figura 2.39.).

De remarcat faptul ca celuloza foarte pura (*mătase văscoză*), are un grad de polimerizare mai mic decât produsul natural, situat între 100-500.

Este o substanţă solidă, de culoare albă, cu aspect amorf, fără gust şi fără miros. Deşi conţine un mare număr de grupe hidroxil, datorită legăturilor de hidrogen stabilite între acestea, celuloza *nu se dizolvă în apă* şi nici în *acizi diluaţi* sau *în solvenţi organici*. Este solubilă numai

în *reactivul Schweitzer* ($Cu(NH_3)_2(OH)_2$). În prezenţa acizilor minerali tari concentraţi (prin fierbere), moleculele de celuloză se gonflează şi apoi se hidrolizează până la *ß-D-glucopiranoză*.

Pe cale biologică celuloza este degradată hidrolitic sub acţiunea enzimei *celulază*, care se găseşte în microorganismele din prestomacele ierbivorelor şi în intestinul gros. Hidroliza totală a celulozei, pe cale enzimatică se face sub acţiunea *celulazei* şi a *celobiazei*.

Celuloza nu poate fi asimilată de organismul uman, deoarece acesta nu posedă enzimele necesare scindării macromoleculei (*celulaze, celobiaza*).

Datorită prezenţei la fiecare unitate structurală a celor trei grupe hidroxil libere, celuloza poate fi *esterificată* (cu acid acetic, anhidrida acetică, acid azotic, acid sulfuric), poate fi *eterificată*, sau *oxidată*.

Dinitroceluloza (obţinută din celuloza tratată cu acid azotic) combinată cu camforul formează *celuloidul* (inflamabil) care poate fi utilizat la fabricarea unor filme fotografice şi cinematografice. Trinitroceluloza este o substanţă explozivă şi se foloseşte la prepararea pulberii fără fum.

Cu anhidrida acetică, celuloza formează monoacetatul de celuloză, care serveşte la fabricarea unor fibre textile şi a filmelor cinematografice neinflamabile.

În urma tratării celulozei cu o soluţie concentrată de sodă caustică (NaOH) se obţine celuloza sodată, care în urma reacţiei cu CS_2, generează *xantogenatul de celuloză* din care se obţine *vâscoza* (*mătasea artificială*). Dacă fibrele se tratează cu soluţii diluate de

NaOH şi sunt spălate cu apă, devin lucioase şi uniforme. Acest fenomen se numeşte mercerizare.

Din vâscoză se obţine şi *celofanul*, iar prin tratarea celulozei cu acid sulfuric rezultă *pergamentul*.

Celuloza şi derivaţii săi se folosesc la obţinerea hârtiei, mătasei artificiale, lacurilor etc.

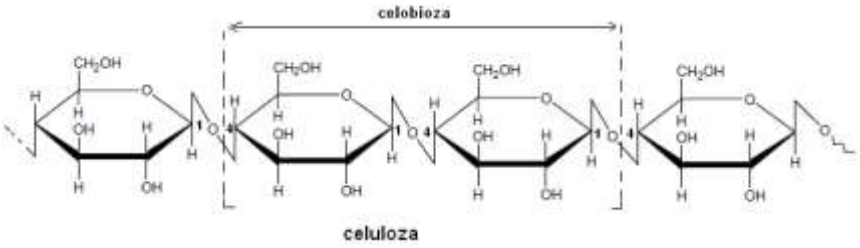


Figura 2.38. Structura celulozei

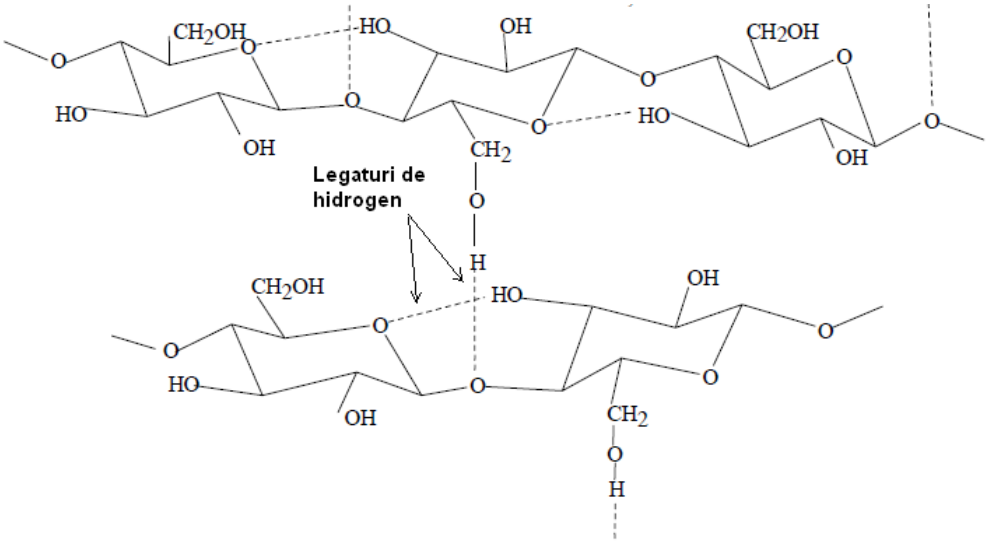


Figura 2.39. Legăturile de hidrogen din structura celulozei

- **Glicogenul**

  Este cea mai importantă poliglucidă de rezervă din organismele regnului animal, având o structura înrudită cu cea a amilopectinei, formată din resturi de α-D-glucopiranoză unite prin legături *1,4-α-glicozidice*, dar mai ramificată şi mai compactă. Ramificaţiile apar în medie după 8-12 resturi de glucoză, sub forma legăturilor *1,6-α-glicozidice* (Figura 2.40.). Masa sa moleculara medie se situeaza la aproximativ 1.000.000. Glicogenul este depozitat mai ales în ficat (până la 20%) şi reprezintă 1-2% din structura muşchilor. În celulele ficatului, glicogenul se găseşte sub forma unor granule mari, compuse la rândul lor din agregate de granule mici, constituite din macromolecule foarte ramificate. Glicogenul este hidrolizat până la stadiul de *maltoză* şi *glucoză* de enzimele *amilaze* şi prezintă cu soluţia de iod o coloraţie roşu-violet.

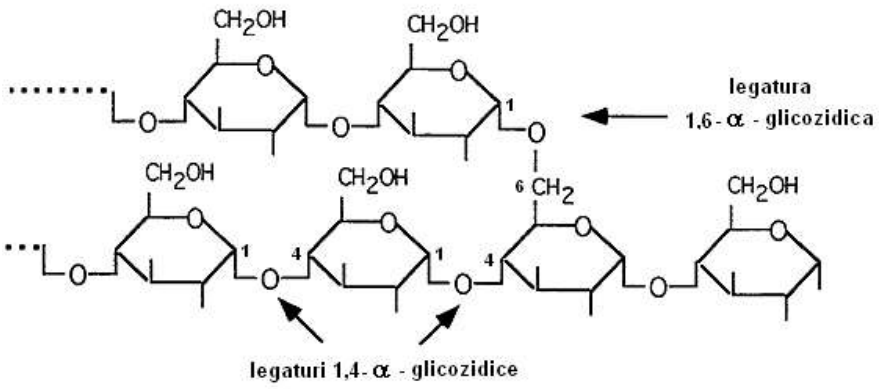


Figura 2.40. Structura glicogenului

- **Mananii**

  Sunt poliglucide formate din 200-400 resturi de de *manopiranoză* legate între ele prin legături *1,4-β-glicozidice*. Se găsesc în toate speciile de răşinoase (8-12%), foioase (1%), în învelişul dur al seminţelor, precum şi în unele microorganisme, drojdii, ciuperci etc.

- **Galactanii**

  Sunt poliglucide formate din unităţi structurale de β- *D-galactopiranoză* unite prin legături 1,4- şi 1,6-β-glicozidice. Au o structură macromoleculară mixtă (liniară şi ramificată), asemănătoare amidonului. Se întâlnesc în părţile lemnoase ale plantelor, sub formă de poliozide mixte, însoţind celulozele şi materiile pectice. Cel mai important galactan este *agar-agarul* sau *geloza*, extrasă din algele roşii. Este formată ca şi amidonul din două componente: *agaroza* (similară amilozei) şi *agaropectina* (similară amilopectinei).

  Agar-agarul este folosit ca materie de bază în mediile de cultură. Are proprietatea de a se transforma în gel chiar şi în soluţii foarte diluate de 1%.

- **Fructanii** *(fructozanii)*

  Sunt poliglucide omogene care au ca unitate structurală *D-fructoza*. Cel mai răspândit fructan este *inulina* în care resturile de *β-D-fructoză* (în medie 30) sunt legate *1,2-β-glicozidic*. **Inulina** se găseşte în tuberculii/ rădăcinile unor plante, cum ar fi: napi, dalia, cicoare, iarbă de mare, păpădie, anghinare etc., liberă sau sub formă de glicozide. Inulina nu prezintă proprietăţi reducătoare şi nu dă reacţii de culoare cu iodul. În organismul uman nu se metabolizează, eliminându-se

nemodificată, fapt care o recomandă regimului alimentar al diabeticilor.

- **Poliglucide omogene formate din derivaţii monoglucidelor:** ***Chitina*** este o poliglucidă rezistentă la factorii fizico-chimici, formată din unităţi de *N-acetilglucozamina* unite prin legături 1,4-*β*-glicozidice. Are structură asemănătoare celulozei. Se găseşte în drojdii, ciuperci (îndeplineşte rolul substanţei de susţinere), iar în regnul animal, este răspândită în carapacea crustaceelor, în tegumentele insectelor, al moluştelor, unde îndeplineşte un rol structural şi de protecţie.

B. Poliglucide neomogene

- **Poliglucide neomogene cu acizi uronici**

  Sunt larg răspândite în natură, predominând mai ales în regnul vegetal. Sunt reprezentate de: *hemiceluloze, materii pectice, gume şi mucilagii vegetale*.

  Hemicelulozele sunt substanţe de constituţie şi rezervă care însoţesc celuloza, fiind dispuse în părţile lignificate ale plantelor (lemn, paie, seminţe). În lemn, preponderent în speciile foioase se găsesc în proporţie de 17-40%, mai puţin în speciile răşinoase, fiind concentrate în ramurile şi vârful arborilor.

  Sunt *heteropoliglucide* macromoleculare (grad de polimerizare 150-200) care se deosebesc de celuloză prin structura ramificată, heterogenă, fiind constituite din: *pentoze* (L-arabinoza, D-xiloza), *hexoze:* (D-galactoza, D-glucoza, D-manoza), precum şi *acizi uronici* (acid D-galacturonic, D-manuronic) etc.

Hemicelulozele sunt solubile în alcalii şi hidrolizează mai uşor în prezenţa acizilor minerali diluaţi. Ele se folosesc ca materii prime pentru obţinerea: furfurolului, alcoolului etilic, drojdiilor furajere etc.

Materiile pectice (pectinele) **s**unt poliglucide cu rol în sudura ţesuturilor celulozice şi în reglementarea permeabilităţii celulare. Se găsesc în aproape toate organismele vegetale (rădăcini, lemnul arborilor, pulpa fructelor). În proporţii mai mari se găsesc în pulpa fructelor cărnoase (40-50%), în măduva plantelor anuale (floarea soarelui 30-35%). Se prezintă sub formă de pulberi amorfe, de culoare albă sau alb gălbuie şi sunt constituite dintr-o parte insolubilă în apă (*protopectina)* şi o parte solubilă în apă *(pectina)*. Componenta principală a pectinei este *acidul pectic*, compus macromolecular constituit din resturi de *acid galacturonic*, legate prin legături *1,4-α-glicozidice*. Pectinele se întâlnesc de obicei în organele tinere, dar şi în alte organe ale plantei (rădăcinile sfeclei de zahăr etc.). În apă formează dispersii coloidale, fiind substanţe cu mare putere de gonflare, proprietate utilizată la obţinerea gelurilor din sucurile de fructe, prin fierbere cu zahăr (gem, dulceaţă etc.). Alături de acizii pectici, materiile pectice mai conţin galactani şi arabani, uniţi prin legături glicozidice.

Gumele vegetale sunt poliglucide care apar sub formă de secreţie cleioasă, ce apare de obicei în urma rănilor care apar la suprafaţa cojii arborilor sau a fructelor. Sunt formate dintr-un amestec de pentoze, metil-pentoze, hexoze şi acizi hexuronici, care de obicei se găsesc sub forma sărurilor lor de calciu, de magneziu şi de potasiu.

Gumele vegetale prezintă solubilitate diferită în apă, dar toate sunt insolubile în solvenţi organici. Cea mai studiată este *guma arabică* din diferite specii de *Accacia*. Ea formează soluţii apoase vâscoase, fiind utilizată ca adeziv, apret, în industria farmaceutică etc.

CAPITOLUL 3. LIPIDE

3.1. Introducere. Rolul lipidelor în organismele vii

Lipidele sunt substanţe naturale cu structuri şi funcţii complexe, esenţiale atât pentru animale cât şi pentru plante. Ele constituie o familie de biomolecule organice insolubile în apă dar solubile într-o serie de solvenţi organici (toluen, eter etilic, cloroform , benzen, alcooli, acetonă, eter de petrol, etc.). Din punct de vedere chimic, lipidele sunt esteri naturali ai alcoolilor cu acizi graşi. Denumirea de „lipide" provine din limba greacă (*lipos* - gras, grasime), şi a fost atribuită în 1967 de către Comisia pentru Nomenclatura Biochimică a IUPAC-IUB (Neamţu şi colab., 1993). W.W. Christie, un specialist în domeniul lipidelor de renume mondial, defineşte această clasă de substanţe în felul următor: „Prin lipide înţelegem acizii graşi şi derivaţii acestora, precum şi toate substanţele înrudite biosintetic sau funcţional cu acestea" (Christie, 2003). Cel mai important rol al lipidelor în plante este cel structural. Lipidele sunt constituenţi de bază ai tuturor celulelor şi ţesuturilor vii, fiind implicate în toate procesele vitale din organism. Rol foarte important îl au mai ales lipidele complexe în alcătuirea şi funcţionarea membranelor celulare, a cloroplastelor, mitocondriilor, nucleului, etc., a ţesuturilor şi organelor cu activitate biologică intensă. Lipidele, pentru organismele vegetale şi animale, reprezintă adevărate **rezerve concentrate de energie.** Din cauza aceasta ele îndeplinesc şi un rol energetic. Prin oxidarea unui gram de lipide se obţine o cantitate dublă de energie faţă de glucide şi proteine (aproximativ 9,3 kcal) (Neamţu şi colab.,1993). Lipidele mai îndeplinesc şi rolul de **solvenţi şi vehiculanţi ai**

unor componente biologic importante, liposolubile, cum ar fi vitaminele A, D, K,E, F, carotenoide, steroli, etc., iar cele care conţin în molecula lor acizi graşi cu mai multe legături duble (acidul linoleic, linolenic, arahidonic, etc.) au propiretăţi similare vitaminelor F.

Nu este de neglijat nici **rolul lor protector** (termic, mecanic, hidric), respectiv rolul de susţinere a unor organe interne la animale. De asemenea, lipidele sunt implicate în recunoaşterea celulară, în specificitatea de specie şi imunitatea tisulară. Apar ca şi constituenţi ai învelişurilor şi a membranelor protectoare de la suprafaţa organismelor vegetale, funcţionând ca o *barieră hidrică* la suprafaţa frcutelor, legumelor, seminţelor etc., împiedicând pătrunderea şi evaporarea apei (Neamţu şi colab., 1993).

3.2. Răspândire şi conţinut

Lipidele se găsesc în natură atât în stare liberă, predominant ca substanţe de rezervă în diferite organe ale plantelor (seminţe, fructe, legume, cloroplaste etc.), cât şi **combinate cu alte biomolecule** cum ar fi, proteinele şi glucidele rezultând **lipoproteine**, respectiv **glicolipide**, a căror pondere este mai ridicată în membrane, mitocondrii, microzomi , nucleu, şi în alţi constituenţi celulari cu activitate fiziologică intensă (Neamţu şi colab., 1993).

Ţesuturile vegetale îmbătrânite au un conţinut mai redus de lipide decăt ţesuturile similare mai tinere. Ponderea grăsimilor din plante depinde de soi , vârstă şi de factorii de mediu. Ţesuturile fotosintetice ale plantelor au un conţinut mult mai ridicat în lipide, decât cele nefotosintetice şi decât plantele etiolate (Neamţu şi colab., 1993).

Conţinut scăzut de lipide întâlnim în organele subpământene ale plantelor (rizomi, bulbi, tuberculi), exceptând arahidele. Un conţinut ridicat de lipide găsim în părţile aeriene ale plantelor.

Conţinutul lipidelor din frunze reprezintă 3-10% din substanţa uscată, în cloroplaste 33-36% substanţa uscată, iar în lamelele cloroplastelor 50%. Majoritatea legumelor au un conţinut redus de lipide, care variază în partea edibilă a plantelor între 0.1% şi 1.6% (Neamţu şi colab., 1993). În cazul fructelor şi a cerealelor, conţinutul mediu a lipidelor este între 0.11-2%. Un conţinut foarte ridicat în lipide, ce variază între 48-62.5%, prezintă alunele, nucile, migdalele, ricinul, susanul, măslinele, arahidele (Tabelul 3.1).

La plantele oleaginoase , lipidele se acumulează în cantităţi mari în seminţe (floarea soarelui, rapiţă, bumbac, in, dovleac, soia, etc.) sau în fructe (cătină, măsline, migdale).

Tabelul 3.1 Conţinutul mediu de lipide totale din seminţele/ sâmburii şi fructele unor plante (g lipide / 100g parte edibilă) (Black, 2006).

Sursă lipide	g/ 100 g sau (%)
Palmier (sâmburi)	50- 56
Nuca de cocos (miez)	48- 65
Unt de cacao	40- 50
Canola [1]	46
cu conţinut (18:3)* scăzut (2.1%)	46
cu conţinut (18:1)** ridicat (76.8%)	46
Rapiţă [2]	46
Soia	19
Floarea soarelui	40
cu conţinut (18:1)** mediu (65%)	40
cu conţinut (18:1)** ridicat (81%)	40
Şofrănel	33
Tung	33
Nucă (miez)	60
Alune(miez)	64
Ricin(seminţe)	60

Migdale	54
Fisticuri	54
Susan	50
Măsline	15-35
Arahide	45-49
Struguri	12
Dovleac (seminţe)	47
Mac	45
,,Meadowfoam"(*Limnanthes Alba)*	29
Muştar	29-36
In	44
cu conţinut (18:3)* scăzut (1.8 %)	44
Bumbac	18-23
Germeni de porumb	33
Legume – Fructe	≤ 1.0

[1]rapiţă cu conţinut scăzut de acid erucic; *(18:3), Acid α-linolenic; **(18:1),Acid oleic; [2]rapiţă cu conţinut ridicat de acid erucic;

3.3. Importanţa lipidelor în alimentaţie

Din punct de vedere alimentar, lipidele se împart în:

- Lipide (grăsimi) de origine animală (conţin preponderent acizi graşi saturaţi, cu excepţia grăsimii de peşte);
- Lipide de origine vegetală (predomină în seminţele oleaginoase şi au un conţinut ridicat de acizi graşi nesaturaţi).

Cantitatea de lipide care trebuie consumată zilnic depinde de mai mulţi factori - vârsta, nivel de activitate fizică, profesie, sport practicat. Grăsimea de origine animală se asimilează mai bine şi este transformată mai uşor în grăsime specifică organismului uman. Grăsimile de origine vegetală sunt importante deoarece furnizează acizi graşi nesaturaţi. Raportat la greutatea corporală, se recomandă consumarea a 1,2-1,5 g/ kg corp/zi.

Conţinutul in lipide al regimului alimentar modulează echilibrul neuroendocrin al organismului în sensul modificării sintezei hormonale. S-a

constatat că există o legătură directă între compoziţia dietei si nivelul testosteronului plasmatic. Astfel, concentraţiile reduse de lipide şi acizi graşi saturaţi şi mononesaturaţi se corelează cu niveluri reduse de testosteron.

Consumul excesiv de acizi graşi saturaţi constituie un factor de risc pentru sănătate. Ei se găsesc în cantităţi mari in carne (porc, vita), unt si in unele uleiuri vegetale (ulei de palmier şi de cocos). Lipidele reprezintă cea mai eficientă modalitate a organismului de a depozita energia. Un gram de lipide generează 9, 3 kcal. În comparaţie cu aproximativ 4 kcal/g, valoarea medie pentru proteine si glucide. Constituie sursa primară de energie, generând pana la 70% din totalul de energie in condiţii de repaus, reprezentând un combustibil eficient pentru a susţine activitatea fizică intensă. Grăsimile sunt depozitate sub forma de trigliceride în adipocite, formând ţesutul adipos; o mica parte dintre trigliceride există şi în celulele musculare. Rezervele de grăsimi reprezintă in jur de 10-20% din greutatea unui bărbat si 20-30% din greutatea unei femei.

În cazul persoanele foarte active, aceste valori scad pana la 5-12% la barbati si 10-20% la femei. Grăsimea alimentară, formată preponderent din trigliceride, este procesată parţial în intestin cu ajutorul unor enzime (lipazele digestive) şi absorbită prin mucoasa intestinului subţire. Apoi este transportată prin intermediul sistemului limfatic şi în final introdusă în circulaţie sub formă de chilomicroni, care ajung la celule pentru a genera energie sau sunt depozitaţi subcutanat. Aceste depozite adipoase pot fi alimentate şi prin intermediul altor surse decât grăsimea alimentară - excesul de glucide şi proteine poate fi convertit în lipide şi depozitat. Cea mai mare parte a digestiei trigliceridelor are loc în duoden, sub acţiunea *lipazei pancreatice* (activitate desfăşurată la un pH alcalin), dar şi în intestin, sub

acţiunea *lipazei intestinale*. În general, excesul de lipide in alimentaţie poate duce la obezitate, boli cardio-vasculare, diabet şi cancer. Conţinutul cel mai redus de lipide saturate îl întâlnim in uleiurile vegetale (ulei de floarea soarelui - 11%, ulei de porumb - 13%, ulei de măsline - 14%, ulei de alune - 18%).

Alimentele bogate în lipide polinesaturate sunt ficatul de cod, peşti cu carne grasa (somn, hering), ulei de floarea soarelui.

Acizii graşi nesaturaţi participă la formarea **fosfolipidelor** care intră in structura membranelor celulare. La sportivi, ciclul lezării si reparării celulare este mult mai accelerat decât la persoanele sedentare, si astfel necesarul de acizi graşi nesaturaţi este mai mare.

De asemenea, ei stau la baza **sintezei prostaglandinelor**, care sunt mesagerii chimici ce controlează reparaţiile celulare, procesele inflamatorii si sensibilitatea ţesuturilor la durere. **La sinteza prostaglandinelor participă acizii graşi omega-3.** Grăsimile adaugă alimentelor un plus de gust pentru ca absorb si reţin savorile şi în plus dau hranei o textură mai plăcută. În dieta persoanelor foarte active (sportivi) se recomandă ca grăsimile să nu depăşească 25%, dintre care nu mai mult de o treime să fie grăsimi saturate. **Colesterolul** ajunge în sânge prin consum alimentar (grăsimile de origine animală) sau prin sinteză hepatică. Moleculele de **LDL** (lipoproteine cu densitate mică) colesterol (cel "rău") participa la formarea plăcilor de aterom, care stau la baza unor boli cardiovasculare. **HDL** (lipoproteine cu densitate mare) colesterolul (cel "bun") transporta colesterolul din artere înapoi în ficat, unde este eliminat din organism. Cu cât nivelul de LDL colesterol creşte (valoarea normală < 130-150 mg/dl), riscul de apariţie al bolilor creşte, iar

atunci când nivelul de HDL colesterol creşte (valoarea normală > 50-60 mg/dl), riscul bolilor scade.

3.4. Clasificarea lipidelor

Lipidele se pot clasifica după mai multe criterii (Neamţu şi colab.,1993).

I. După rolul biologic îndeplinit în organism

1. Lipidele de rezervă:

- Sunt depozitate în diferite ţesuturi şi organe ale plantelor (seminţe, fructe) sau în diferite părţi ale microorganismelor.
- **Sunt formate din lipide simple şi îndeplinesc rolul de rezerve energetice**, având în compoziţia lor predominant acizi graşi saturaţi, cu număr par de atomi de carbon.

2. Lipidele de constituţie:

- Contribuie la formarea nucleului, a membranelor celulare, a mitocondriilor etc., fiind **formate din lipide complexe.** În compoziţia lor predomină acizii graşi nesaturaţi, având rol important în reglarea permeabilităţii membranelor celulare.
- Reprezintă elementul constant al componenţilor celulari.
- Nu-şi modifică conţinutul în funcţie de condiţiile de nutriţie.

II. După compoziţia chimică

1. Lipide simple (neutre) – formate numai din C, H şi O.

După natura alcoolului ele se clasifică în:

- **Gliceride:** esteri ai glicerolului cu acizii graşi;
- **Ceride**: esteri ai monoalcoolilor superior cu acizii graşi;

- **Steride**: esteri ai sterolilor cu acizi graşi;
- **Etolide:** esteri intermoleculari ai hidroxiacizilor graşi;
- **Gliceroglicolipide:** gliceride ce conţin în molecula lor şi glucide;

2. Lipide complexe (polare)– conţin alături de atomi de C, H, O şi atomi de P, N, S. După structura chimică se clasifică în:

- Lipide complexe *fără fosfor (P)*:
  - fără azot (N):- *glicolipide* (gliceride + glucide);
  - cu azot (N):- *sfingolipide* (sfingozina + acizi graşi + glucide);
  - cu sulf (S):- *sulfatide* (sfingozina + acizi graşi + glucide);
- Lipide complexe *cu fosfor (P)*:
  - fără azot (N):
    - *glicerofosfolipide* (acizi fosfatidici = gliceride + H_3PO_4);
    - *fosfatidilgliceroli* (gliceride + glicerol + H_3PO_4);
    - *inozitolfosfatide* (gliceride + H_3PO_4 + inozitol);
  - cu azot (N):
    - gliceroaminofosfatide:
      - *serinfosfatide* (acid fosfatidic + serina);
      - *colaminfosfatide* (acid fosfatidic + colamina);
      - *colinfosfatide* (acid fosfatidic + colina);
    - sfingofosfolipide (sfingozina + acizi graşi + H_3PO_4 + glucide).

Lipidele complexe în plante se găsesc preponderent în constituţia membranelor cloroplastelor, în mitocondrii, reticul endoplasmatic, în membrane celulare. Ele nu se depun sub formă de lipide de rezervă. Lipidele complexe, alăuri de steroli, intră în compoziţia membranelor celulare (Isaac, 2005). Dintre glicerolipidele complexe, existente în diferite ţesuturi fotosintetizante, lecitinile reprezintă 45%, cefalinele 10%, inozitofosfatidele

8%, acizi fosfatidici 35%, poliglicerofosfatide 2%, serinfosfatide în urme. În unele cloropaste, principalele lipide sunt monogalactozildigliceride 60%, lecitine 25%, inozitofosfatide 10%, cefaline 5%.

3.5. Acizi graşi

Acizii graşi sunt acizi organici care intră în compoziţia lipidelor, determinând proprietăţile şi deosebirile dintre lipidele aceluiaşi grup, ce conţin acelaşi alcool sau aminoalcool. Toţi acizii graşi sunt formaţi dintr-o grupare carboxilică (- COOH) şi o catenă carbonică, care la majoritatea acizilor graşi este un rest de hidrocarbură aciclică. Capătul metilic (-CH_3) se mai poate nota cu litera grecească ω- (omega) sau cu *n*-, iar capătul carboxilic cu Δ- (delta) (Figura 3.1.).

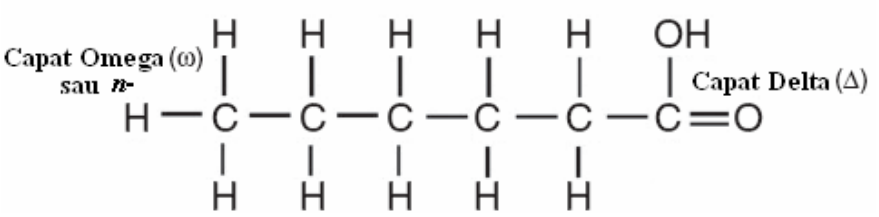


Figura 3.1. Structura unui acid gras (*Acid hexanoic*)

Există un număr redus de acizi graşi care au în compoziţia lor catenă carbonică ramificată sau ciclică, conţinând alături de gruparea carboxilică şi alte grupări funcţionale (hidroxilică, cetonică, aldehidică, etc.). Cei mai răspândiţi acizi graşi din organismele vegetale sunt cei cu C12– C20 atomi de C în moleculă, saturaţi sau nesaturaţi, cu 1 – 3 legături duble.

Acizii ramificaţi predomină în microorganisme şi foarte rar cu conţinut redus în plante superioare. Acizii graşi din organismele vegetale se găsesc sub formă de esteri şi săruri. Foarte puţini acizi graşi se găsesc sub formă liberă în celule şi ţesuturi, fiind disociaţi la pH-ul optim al mediului. Sub aspect structural se cunosc peste 300 de acizi graşi, identificaţi în plante şi microorganisme, dintre care 70 se întâlnesc în mod frecvent în sursele menţionate anterior.

Clasificarea acizilor graşi

I. După forma catenei de hidrocarbură

- Aciclici: liniari; ramificaţi
- Ciclici

II. După felul legăturilor dintre atomii de C

- Saturaţi
- Nesaturaţi

III. După prezenţa altor grupări funcţionale din molecula lor alături de -COOH

- Hidroxiacizi (-OH)
- Cetoacizi
- Aldoacizi
- Epoxiacizi
- Acizi cu inele ciclice, etc.

3.5.1. Acizii graşi saturaţi

Acizii graşi saturaţi sunt cei mai răspândiţi acizi graşi din natură, având formula generală $\mathbf{CH_3(CH_2)_nCOOH}$**,** unde "**n**" reprezintă numărul de

atomi de carbon (număr par). Conţin numai legături simple între atomii de carbon.

În denumirea lor se porneşte de la numele hidrocarburii corespunzătoare, cu acelaşi număr de atomi de carbon, adăugând sufixul **"-oic**".

Tabelul 3.2. Acizi graşi saturaţi **(sursă http://www.cyberlipid.org).**

Denumirea IUPAC	Denumire trivială	Simbol	Formula moleculară
Butanoic	Butiric	4:0	$CH_3(CH_2)_2COOH$
Hexanoic	Caproic	6:0	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Octanoic	Caprilic	8:0	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Decanoic	Capric	10:0	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Dodecanoic	Lauric	12:0	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Tetradecanoic	Miristic	14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Hexadecanoic	Palmitic	16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Octadecanoic	Stearic	18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Eicosanoic	Arahidic	20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Docosanoic	Behenic	22:0	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Tetracosanoic	Lignoceric	24:0	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$

În literatura de specialitate, în mod frecvent se întâlnesc cazuri când acizii graşi sunt menţionaţi folosind anumite simboluri. De exemplu, pentru acidul hexadecanoic se pot folosi simbolurile "C16" sau "16:0"- unde, „16" indică numărul atomilor de carbon din compoziţia acidului, iar „0" indică numărul de legături duble din structura acestuia.

Cei mai răspândiţi acizi graşi saturaţi din natură sunt cei cu 14 (C14), 16 (C16) şi 18 (C18) atomi de carbon în structură. Se întâlnesc frecvent sub

formă esterificată în structura gliceridelor. Acizii graşi C4-C12 sunt răspândiţi în special în grăsimile din lapte şi în ţesuturile adipoase de origine animală.

Acidul butiric, de exemplu, se găseşte preponderent în untul de vacă. Laptele de capră este o sursă foarte bogată în acid capronic. Surse importante pentru acizii caprilic şi caprinic sunt laptele de vacă respectiv uleiurile de palmier şi cocos. Acizii graşi saturaţi cu catenă medie sunt răspândiţi în uleiuri vegetale. Acidul palmitic şi stearic sunt cei mai răspândiţi acizi graşi în natură. Majoritatea acizilor graşi saturaţi sunt substanţe solide la temperatura camerei şi relativ inerte din punct de vedere chimic. Solubilitatea acizilor graşi în apă scade odată cu creşterea catenei carbonice.

3.5.2. Acizii graşi nesaturaţi

Acizii graşi nesaturaţi predomină în organismele vegetale, pot să conţină în molecula lor legături duble, triple (acidul tariric), alenice (acidul labellenic), etc.

Cei mai răspândiţi sunt acizii nesaturaţi cu 1–3 legături duble.

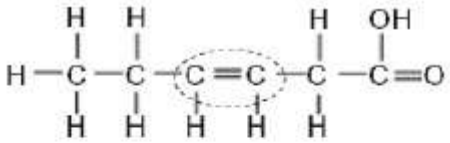
După numărul de legături duble din moleculă pot fi:

- acizi graşi mononesaturaţi (conţin o singură legătură dublă)
- acizi graşi polinesaturaţi (conţin mai multe legături duble)

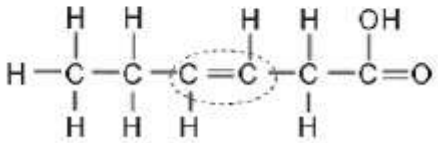
Acizii graşi mononesaturaţi sunt formaţi de obicei dintr-un număr par de atomi de carbon, iar legătura dublă din structura lor poate adopta două configuraţii, rezultând doi stereoizomeri (Figura 3.2.):

- configuraţia *cis* (sau *Z*)
- configuraţia *trans* (sau *E*)

Dintre acizii graşi nesaturaţi, acidul oleic (*cis*-9-octadecanoic) este cel mai întâlnit în natură (acid simbolizat 18:1 sau 18:1(n-9)- indicând faptul că ultima legătură dublă este la atomul de C cu numărul 9, numerotarea fiind făcută de la gruparea metil terminală).



Acid gras *cis*-



Acid gras *trans*-

Figura 3.2. Configuraţiile *cis*- şi *trans*- ale acizilor graşi

Acizii graşi nesaturaţi cu configuraţia *trans*- (sau E) sunt mai puţin întâlniţi în compoziţia lipidelor naturale. Ei se formează de obicei în timpul proceselor de prelucrare a produselor agricole. Apariţia lor în produsele alimentare în timpul procesării materiilor prime este un subiect mult discutat şi controversat.

Cea mai frecvent întâlnită configuraţie ai acizilor graşi nesaturaţi este *cis*- (sau Z).

Acizii graşi polinesaturaţi C18: acidul *linoleic* sau *cis*-9, *cis*-12-octadecadienoic (18:2(n-6)) şi acidul *alfa-linolenic* sau *cis*-9, *cis*-12, *cis*-15-octadecatrienoic (18:3(n-3)) sunt componente majore a multor uleiuri din plante. Ei sunt acizi graşi esenţiali.

Aceşti acizi graşi (linoleic şi α-linolenic sunt precursori în procesul de biosinteză, în organismul animal, ai acizilor graşi polinesaturaţi C20 şi C22, cu trei până la şase legături duble.

Cei mai importanţi acizi graşi nesaturaţi (mono- şi polinesaturaţi) sunt prezentaţi în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Principalii acizi graşi nesaturaţi

Denumire trivială/ simbol	**Formula moleculară /sursă principală**
Acid lauroleic/ 12:1(n-3)	CH_3-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH / Lapte de capră
Acid miristoleic/ 14:1(n-5)	CH_3-$(CH_2)_3$-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH / Ulei de balenă
Acid palmitoleic/ 16:1(n-7)	CH_3-$(CH_2)_5$-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH / Uleiuri vegetale
Acid oleic/ 18:1(n-9)	CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH / Uleiuri vegetale; grăsimi animale
Acid erucic/ 22:1(n-9)	CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_{11}$COOH /Ulei de rapiţă, conifer
Acid linoleic/ 18:2 (n-6)	CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH /Ulei de in, cănepă, grăsimi animale
Acid α-linolenic/ 18:3 (n-3)	CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH- $(CH_2)_7$COOH / Ulei de in
Acid arahidonic/	CH_3-$(CH_2)_4$-(CH=CH-$CH_2)_4$-CH_2-CH_2-COOH

20:4 (n-6)	/ Ficat de porc; fosfolipide

Acizii graşi esenţiali

Cu toate că organismul nostru este capabil să sintetizeze un număr ridicat de grăsimi din glucide şi proteine, acidul linoleic (C18:2 n-6) şi acidul linolenic (C18:3 n-3) , din cauza aceasta acizii graşi n-6 şi n-3 se numesc esenţiali (Figura 3.3.).

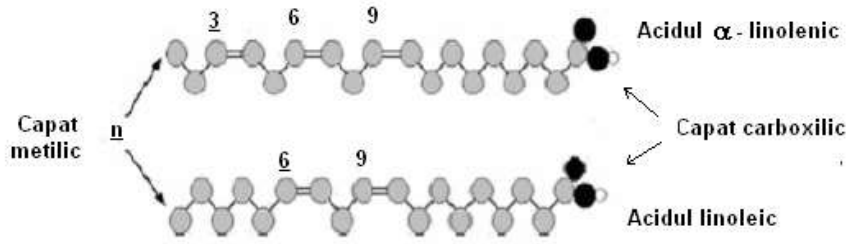


Figura 3.3. Structurile chimice ale acizilor α-linolenic şi linoleic, indicând poziţiile legăturilor duble din catena de hidrocarbură.

Elongarea şi desaturarea ulterioară a acestor acizi graşi duce la obţinerea unui număr mare de acizi graşi polinesaturaţi (Figura 3.4.).

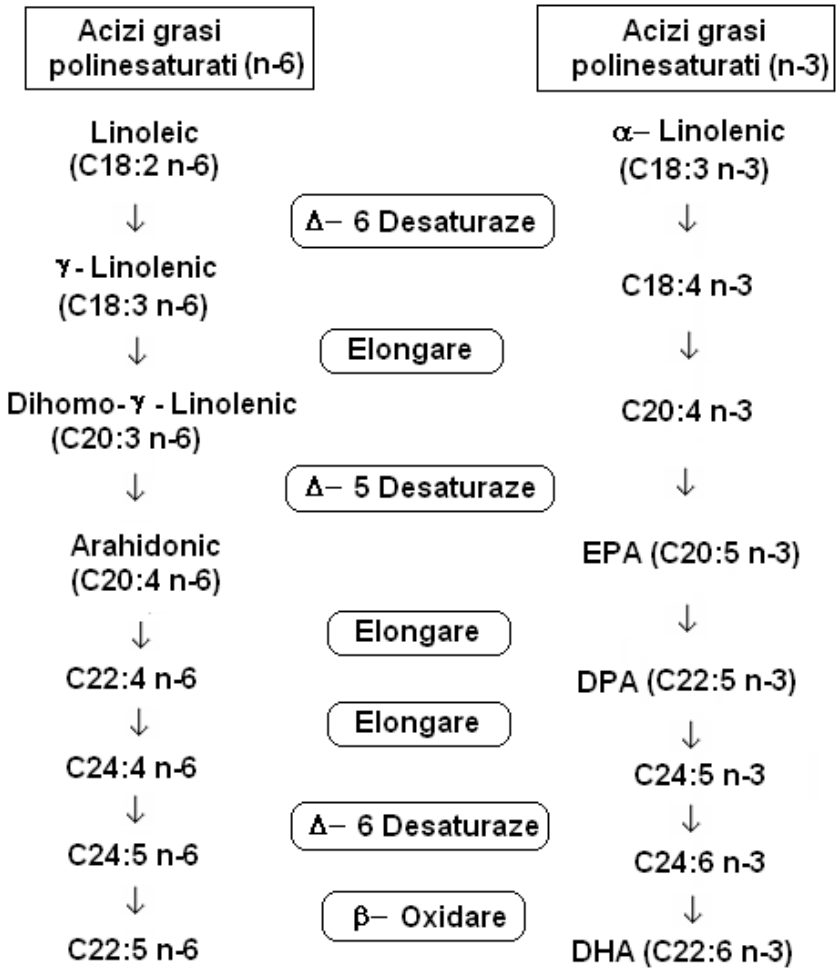


Figura 3.4. Căile de conversie a acidului linoleic şi α-linolenic in derivaţi cu catenă mai lungă, după (Dubois şi colab., 2007).

Cei mai importanţi acizi graşi polinesaturaţi în nutriţia animală sunt prezentaţi în Tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Acizii graşi ω-6 (n-6) şi ω-3 (n-3) cei mai importanţi

Acizi graşi *Omega-6* (*sau n-6*)	**Acizi graşi *Omega-3* (*sau n-3*)**
Acidul Linoleic	Acidul Alfa-Linolenic
Acidul Gamma-Linolenic	Acidul Eicosapentaenoic (EPA)
Acidul Dihomogama-Linolenic	Acidul Docosahexaenoic (DHA)
Acidul Arahidonic	

În Tabelul 3.5. sunt prezentate câteva date numerice referitoare la conţinutul de acizi graşi din diferite surse de origine vegetală/ animală.

Tabelul 3.5. Compoziţia acizilor graşi în diferite uleiuri vegetale/grăsimi (% din conţinutul total de grăsime), după (Christie, 1993)

Ulei vegetal/ Grăsime	**Acizi graşi saturaţi**	**Acizi graşi polinesaturaţi**		**Acizi graşi mononesaturaţi**
		Acid Linoleic (ω- *6*)	**Acid *α*-Linolenic (ω - *3*)**	
Ulei “ Canola”	7	22	10	61
Ulei de cânepă	8	55	25	12
Ulei de in	10	17	55	18
Ulei de şofrănel	10	76	urme	14
Ulei de floarea soarelui	12	71	1	16
Ulei de porumb	13	57	1	29
Ulei de măsline	15	9	1	75
Ulei de soia	15	54	8	23
Ulei de arahide	19	33	urme	48
Ulei de bumbac	27	54	urme	19
Untură	43	9	1	47
Ulei de palmier	51	10	urme	39
Grăsime de unt	68	3	1	28
Ulei de cocos	91	2	0	7

3.6. Lipide simple

Lipidele simple se pot defini ca fiind acele grăsimi care în urma procesului de hidroliză dau naştere la cel mult două tipuri de produşi primari /mol.

3.6.1. Gliceride (acilgliceroli sau grăsimi neutre)

A. Definiţie. Structură

Gliceridele sunt esteri naturali ai glicerolului cu acizii graşi. Se găsesc atât în regnul vegetal cât şi în cel animal., fiind cele mai răspândite lipide. După numărul grupărilor -OH esterificate din molecula glicerolului, gliceridele se clasifică în monogliceride, digliceride şi trigliceride (Figura 3.5.).

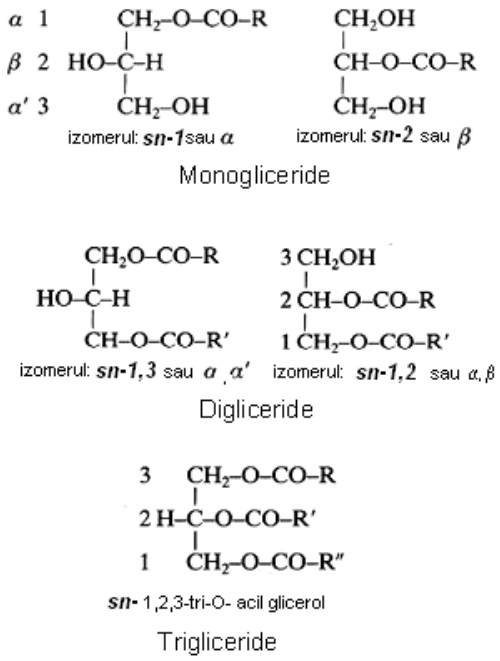


Figura 3.5. Structura generală a mono-, di- şi trigliceridelor

Denumirea atomilor de carbon depinde de un sistem de numerotare stereospecific, şi pentru a marca aceasta este utilizată abrevierea *sn.* În cadrul acestui sistem, atomii de carbon C-1, C-2 şi respectiv C-3 sunt notaţi ca *sn*-1, *sn*-2 respectiv *sn*-3. Cele mai răspândite în natură sunt trigliceridele, care pot fi *simple*, când conţin în moleculă un singur rest de acid gras, sau *mixte* când conţin acizi graşi diferiţi (Figura 3.6.).

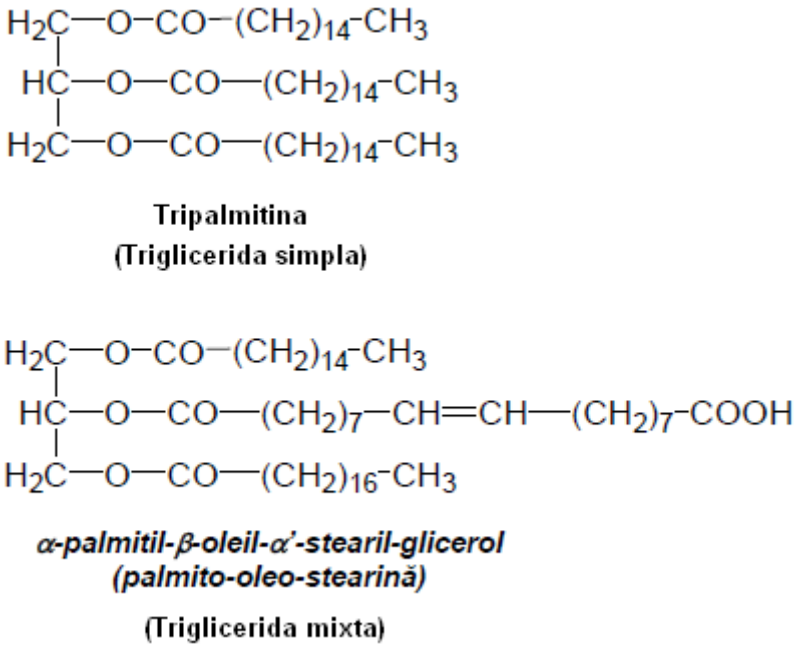


Figura 3.6. Structura unor trigliceride

Gliceridele sunt cele mai răspândite dintre lipidele din regnul vegetal, ele fiind prezente mai ales în seminţele plantelor oleaginoase. Gliceridele se pot diferenţia şi caracteriza prin conţinutul de acizi graşi componenţi. Plantele oleaginoase conţin în proporţie mare acid oleic şi acid palmitic (80% în uleiul

de măsline). Uleiul de floarea soarelui conţine cca. 55-60% acid linoleic, 33-35% acid oleic şi 5-10% acid palmitic. Uleiurile de graminee conţin 10-15% acid palmitic, 30-60% acid oleic şi 30-60% acid linoleic. Seminţele sau organele plantelor pot conţine ca substanţe de rezervă, în afara acizilor graşi menţionaţi şi acizi graşi caracteristici, de exemplu, seminţele de rapiţă conţin 45-55% acid erucic, alunele de pământ conţin acid arahic etc.

B. Proprietăţi fizice ale gliceridelor

Starea de agregare a gliceridelor depinde de tipul de acizi graşi superiori care intră în constituţia lor:

- gliceridele cu acizi graşi superiori nesaturaţi sunt lichide (uleiuri vegetale, de exemplu trioleina),
- gliceridele cu acizi graşi superiori saturaţi sunt solide (tristearina).

Gliceridele sunt substanţe hidrofobe, insolubile în apă, solubile în solvenţi organici (eter etilic, acetonă, benzen, benzină etc.).

Grăsimile pot forma în apă dispersii coloidale sau emulsii. Acestea sunt stabilizate prin prezenţa anumitor substanţe tensioactive, emulgatoare, cum sunt proteinele, săpunul etc., în special în mediu slab alcalin. **Emulsiile** *prezintă o deosebită importanţă tehnică; o emulsie naturală de grăsime, stabilizată cu ajutorul proteinelor, este laptele*.

Deoarece grăsimile naturale sunt amestecuri de trigliceride mixte, nu pot fi caracterizate prin constante fizice nete (de exemplu, nu prezintă temperaturi de topire fixe). Cu excepţia tributirinei, trigliceridele în stare pură sunt incolore şi inodore.

C. Proprietăţi chimice ale gliceridelor

Gliceridele prezintă proprietăţi chimice caracteristice esterilor, completate cu proprietăţi chimice ale glicerolului şi ale acizilor graşi superiori constituenţi.

C.1. Reacţia de hidroliză

Hidroliza poate decurge în etape, în prezenţa acizilor tari, a bazelor tari, sau a enzimelor (*lipaze*), cu formarea din trigliceride a digliceridelor (diacilglicerolilor) şi a monogliceridelor (monoacilglicerolilor), iar în final, a glicerolului şi acizilor graşi superiori (Figura 3.7.).

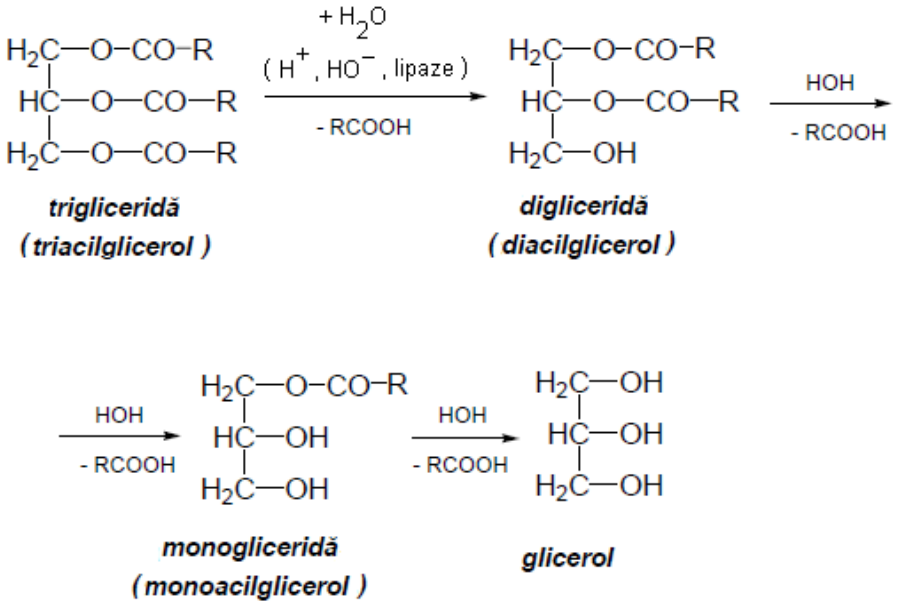


Figura 3.7. Reacţia de hidroliză a trigliceridelor

C.2. Reacţia de saponificare

Prin reacţia de saponificare se înţelege reacţia dintre grăsimi şi hidroxizii alcalini (NaOH, KOH) sau alcalino-pământoşi ($Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$), rezultând glicerol şi săruri (cu cationii metalelor din bază) ale acizilor graşi (*săpunuri*) (Figura 3.8.).

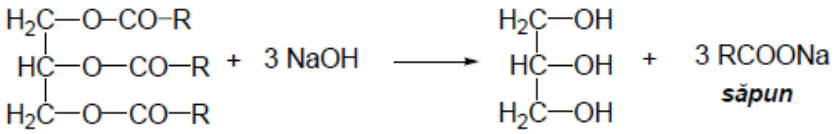


Figura 3.8. Reacţia de saponificare a unei trigliceride

Indicele de saponificare reprezintă numărul de ***mg KOH*** necesar saponificării ***unui gram de grăsime***. Acest indice este corelat cu mărimea moleculei: un indice de saponificare **mic** corespunde unei grăsimi cu masă moleculară **mare;** un indice de saponificare **mare**, corespunde grăsimilor care conţin acizi graşi cu catenă scurtă, deci masă moleculară **mică.**

C.3. Reacţii de adiţie la dublele legături ale acizilor graşi

Hidrogenarea grăsimilor

Este o reacţie specifică gliceridelor nesaturate (*lichide),* care conduce la solidificarea lor, consecinţă a saturării dublelor legături din acizii graşi superiori prin adiţie de hidrogen (Figura 3.9.)

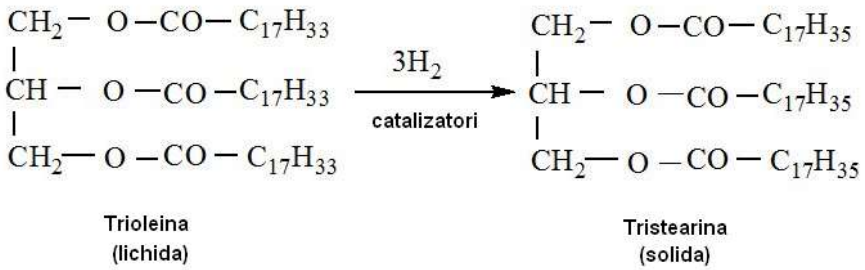


Figura 3.9. Hidrogenarea trigliceridelor

În industria alimentară, procesul este utilizat la obţinerea margarinei prin hidrogenarea parţială a unor uleiuri vegetale (de floarea soarelui, de soia etc.) şi amestecarea lor cu gliceride cu punct de topire scăzut, cu NaCl, pigmenţi carotenoidici etc.

Halogenarea grăsimilor lichide

Decurge ca reacţie de adiţie a halogenilor la dublele legături din acizii graşi nesaturaţi esterificaţi (Figura 3.10.). Gradul de nesaturare a unei grăsimi se exprimă prin *indicele de iod (Ii).*

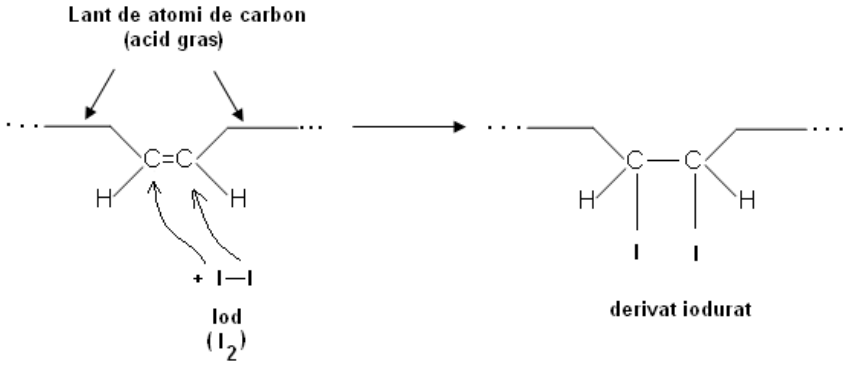


Figura 3.10. Trigliceride: reacţia de halogenare (iodurare)

Prin **indice de iod** se înţelege cantitatea de *iod (în grame, g)* adiţionată la *100 g* de grăsime.

Uleiurile cu indice de iod mic se numesc *nesicative* (uleiul de măsline) şi nu se usucă la aer; ele sunt cele mai potrivite pentru scopuri alimentare. Uleiurile cu indice de iod mai mare de 120 se usucă repede şi se numesc *sicative* (uleiul de soia, uleiul de in).

C.4. Rîncezirea grăsimilor

În prezenţa aerului (oxigen) a vaporilor de apă din atmosferă şi a luminii, gliceridele suferă transformări chimice şi biochimice care le imprimă gust şi miros neplăcut (fenomenul de *rîncezire*).

Din punct de vedere chimic, rîncezirea este cu atât mai accelerată, cu cât gliceridele posedă un conţinut mai mare de acizi graşi nesaturaţi şi este influenţată de condiţiile de obţinere şi păstrare. Procesul de rîncezire constă într-o primă fază în hidroliza sub acţiunea apei şi a enzimelor lipaze, şi conduce la formarea *acizilor carboxilici*, proces evidenţiat prin creşterea indicelui de aciditate. Într-o etapă ulterioară urmează oxidarea la dublele legături a acizilor graşi nesaturaţi, cu formare de acizi *β-cetonici, hidroperoxizi (R-O-O-H)* şi *peroxizi (R-O-O-R)* instabili, care se pot transforma final în alcooli, aldehide, cetone, hidroxiacizi, imprimând grăsimii caracter acid, gust şi miros neplăcut.

Transformarea glicerolului în acroleină- este un alt proces de degradare, care are loc la încălzirea puternică a grăsimilor. Ca urmare, are loc deshidratarea glicerolului formându-se *acroleină* (aldehida acrilică), un compus toxic (Figura 3.11.).

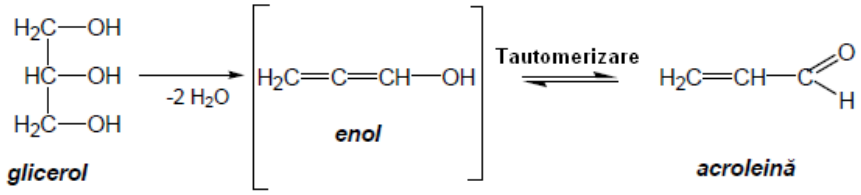


Figura 3.11. Reacţia de formare a acroleinei

Indicele de aciditate- reprezintă cantitatea în *mg de KOH* necesară pentru neutralizarea acizilor graşi liberi *dintr-un gram* de lipidă. Această mărime oferă indicaţii asupra intensităţii procesului de degradare a lipidei.

3.6.2. Ceride

Ceridele sunt esteri naturali ai alcoolilor superiori cu acizii graşi, de obicei cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă.

Ceridele sunt substanţe de culoare alb-gălbuie, cu aspect unsuros, insolubile în apă, solubile în solvenţi organici. Sunt rezistente la acţiunea agenţilor chimici, greu hidrolizabile, cu indice de iod scăzut şi rezistente la râncezire.

Cerurile naturale sunt amestecuri de mai mulţi esteri (ceride, steride), în care, de obicei, predomină unul dintre esteri, cu cantităţi variabile de acizi liberi, alcani, răşini etc. *Cerurile sunt larg răspândite în regnul vegetal, unde formează un strat protector pe flori, frunze, fructe, care le protejează împotriva căldurii, luminii excesive, umidităţii, preîntâmpină pierderea apei şi procesul de uscare, precum şi atacul microbian.*

Ceara merelor conţine un număr mare de acizi graşi, cum ar fi: acid miristic (0.01%), palmitic (0.29%), stearic (0.06%), oleic şi linoleic (0.64%) etc. Soiurile de măr cu un conţinut mai mare de ceride (Red Delicios) se pot

păstra timp mai îndelungat deoarece au pierderi mai mici de apă (Neamţu şi colab., 1993).

Ceara de trestie de zahăr apare sub formă de bastonaşe pe tulpinile acestei plante, fiind caracterizată prin absenţa acizilor graşi superiori cu C_{24}-C_{34} şi un conţinut redus de parafine (până la 5%).

Ceara de Cernauba de pe frunzele palmierului Corypha este cea mai mult studiată şi este formată preponderent din *cerotat de miricil.* Ea se întâlneşte în bumbac, în cânepă şi în trestia de zahăr şi se utilizează la fabricarea cremei de ghete, intră în compoziţia cerurilor şi a masticurilor utilizate în pomicultură pentru ungerea locurilor de altoire sau a rănilor pomilor fructiferi.

Cerurile animale se găsesc atât la mamifere, cât şi la insecte şi păsări. Exemple:

- *ceara de albine*, este o substanţă solidă, de culoare galbenă cu un punct de topire de 60-66 ^{o}C. Se foloseşte la prepararea lumânărilor, cerii de parchet şi la obţinerea produselor cosmetice;
- *lanolina (bursuc),* se găseşte în lâna oilor. Este un amestec de gliceride, steride, alcooli liberi, steroli şi hidrocarburi. Poate lega cantităţi mari de apă, până la 300% fără să se dizolve, proprietate pe care se bazează utilizarea ei în cosmetică. Lanolina fiind higroscopică leagă apa, mărindu-şi volumul şi din acestă cauză, preparatele (cremele) pe bază de lanolină reuşesc să întindă pielea şi să mascheze ridurile.

3.6.3. Steride şi steroli

Steridele sunt esteri ai *sterolilor* cu *acizii graşi* (palmitic, stearic, oleic şi linoleic). Sunt răspândite în cantităţi mici atât în organismele vegetale (mai ales în seminţe, tuberculi, fructe şi frunze) cât şi în cele animale, şi anume:

• *fitosteride* (în regnul vegetal);

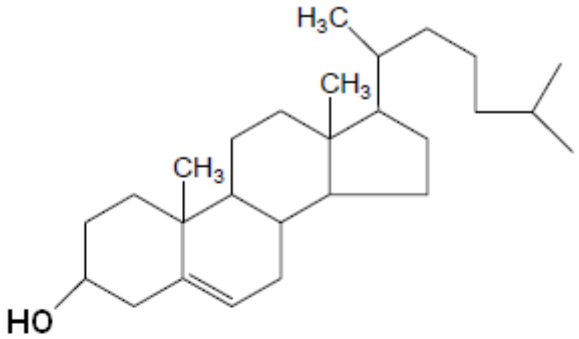
• *zoosteride* (în regnul animal);

• *micosteride* (în ciuperci).

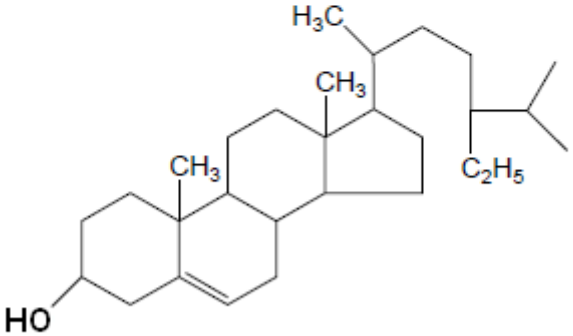
Fitosterolii (sterolii din plante) fac parte din familia produşilor naturali, numită "triterpene", care includ un număr de peste 100 de fitosteroli diferiţi şi peste 4000 de alte tipuri de triterpene (Goad şi Akihisa, 1997).

Colesterolul (zoosterol) este sterolul predominant la animale, unde sub formă liberă participă la stabilizarea membranei celulare, iar esterii săi cu acizii graşi au rol în procesele de transport /stocare, de regulă asociaţi cu triacilgliceroli (Piironen şi colab., 2003).

Membranele plantelor au conţinut redus sau nici nu conţin colesterol, dar în schimb conţin câteva tipuri de fitosteroli, care au structură similară cu cea a colesterolului, având în plus însă o grupare metil sau etil la atomul de carbon C-24 (Figura 3.12.). În general, fitosterolii sunt responsabili cu stabilizarea membranelor celulare a plantelor, creşterea raportului steroli /fosfolipide ducând la o rigidizare a membranelor (Laakso, 2005). Fitosterolii sunt localizaţi diferit, în funcţie de structură în stratul bilipidic al membranei.



Colesterol
(Zoosterol)



Sitosterol
(Fitosterol)

Figura 3.12. Structura colesterolului şi a sitosterolului

Fitosterolii au fost intens studiaţi pentru efectul lor hipocolesterolemic, anticarcinogenic şi pentru alte efecte benefice. S-a arătat că fitosterolii duc la o scădere însemnată a nivelului de LDL-colesterol (*colesterolul rău*) (LDL= *low density lipoproteins*, proteine cu densitate mica) dacă cantitatea de fitosteroli introdusă în organismul uman prin intermediul unor alimente imbogăţite cu steroli din plante este de aproximativ

1.5-2g de fitosteroli pe zi (Moreau şi colab., 2002). Uleiurile vegetale şi cerealele sunt cunoscute ca fiind cele mai bogate surse de fitosteroli (Phillips şi colab., 2002; Piironen şi colab., 2003). În toate celulele vegetale, ei apar sub următoarele cinci forme: alcooli (steroli) liberi şi forme conjugate: esteri ai acizilor graşi (predominant cu acizii graşi C16 şi C18), esteri cu acidul hidroxicinamic, steril glicozide (cel mai frecvent cu glucoza) şi steril glicozide acilate (compuşi esterificaţi la gruparea hidroxilică (OH-) din poziţia 6 a restului glucidic. (Moreau şi colab., 2002; Abidi, 2001).

3.7. Lipide complexe

Lipidele complexe sunt compuşi biochimici componenţi ai unor organe şi ţesuturi cu activitate biologică şi fiziologică intensă, răspândiţi atât în regnul vegetal (seminţe, fructe) cât şi în regnul animal (creier, ficat, inimă).

Din punct de vedere chimic, lipidele complexe sunt esteri ai acizilor graşi la construcţia cărora mai participă, pe lângă glicerol, şi acid fosforic, aminoalcooli, aminoacizi, iar în unele cazuri inozitol şi glucide.

Din punct de vedere al compoziţiei conţin alături de atomi de *C, H, O* şi atomi de *P, N, S*, şi spre deosebire de lipidele simple sunt compuşi cu *structură amfoteră.* Prezenţa în aceeaşi moleculă a grupelor hidrofile şi lipofile are o deosebită importanţă pentru proprietăţile fizico-chimice ale lipidelor complexe (formare de micele, de lamele) care sunt componente de bază ale membranelor celulare.

Proporţia de lipide complexe în organismele vegetale este relativ mică. Frunzele, fructele şi rădăcinile plantelor conţin cca. 0,1%, seminţele de cereale şi plante leguminoase 1-2%, seminţele de soia (cele mai bogate în

lipide) conţin maximum 3% lipide complexe. În organismele vii, lipidele complexe mai sunt asociate cu proteinele (lipoproteine).

Clasificarea lipidelor complexe după structura chimică a fost prezentată la capitolul "*Clasificarea lipidelor*".

3.7.1. Lipide complexe *cu fosfor* în compoziţie

Acizii fosfatidici

Sunt cele mai simple lipide complexe. Din punct de vedere chimic sunt formaţi dintr-un alcool (glicerol, inozitol, aminoalcoolul sfingozina), acizi graşi superiori (acidul stearic, acidul oleic, palmitic, linoleic şi linolenic) şi acid fosforic. (Figura 3.13.). În plante (spanac, varză) se găsesc atât în stare liberă cât şi sub formă de săruri de Ca, Mg, K, predominând în ţesuturile fotosintetizante.

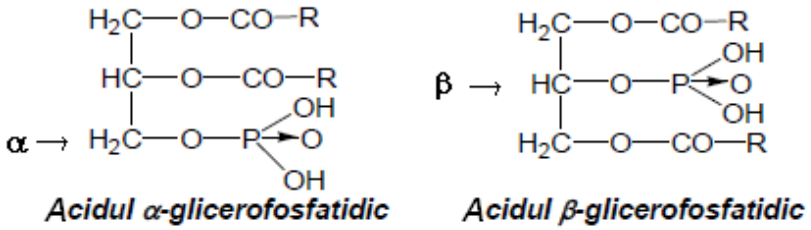


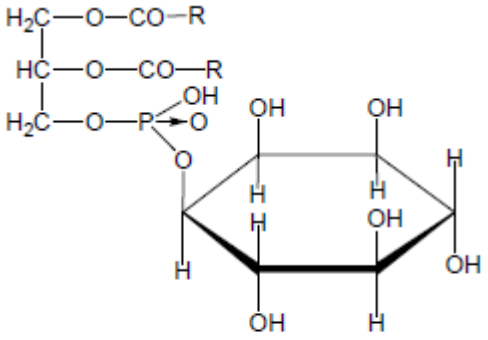
Figura 3.13. Structura acidului α- şi β- glicerofosfatidic

Acizii fosfatidici, în organism au un rol metabolic important. În ficat, ei ajută la transformarea acizilor graşi sintetizaţi în fosfatide, care sunt componente ale lipoproteinelor, formă sub care sunt transportate în sânge. Dereglări ale biosintezei fosfatidelor în ficat împiedică transportul acizilor graşi, şi ca urmare, disfuncţii ale acestui organ.

În cazul în care ambele grupe hidroxil ale glicerolului sunt esterificate cu acid fosforic se obţin *cardiolipidele*, izolate din muşchii inimii, componente ale membranelor mitocondriilor. Cardiolipina se utilizează la identificarea serologică a sifilisului.

Inozitolfosfatidele

Inozitolfosfatidele, componente ale membranelor celulare, sunt esteri ai acizilor fosfatidici cu poliolul ciclic (cu 6 atomi de carbon) *inozitol* (Figura 3.14.).



Inozitolfosfatida

.

Figura 3.14. Structura unei inozitolfosfatide

Gliceroaminofosfolipidele

Gliceroaminofosfolipidele sunt derivaţi ai *acizilor fosfatidici* rezultaţi prin esterificarea restului de acid fosforic cu hidroxilul alcoolic al bazelor azotate *serina*, *colamina* sau *colina* (Figura 3.15.).

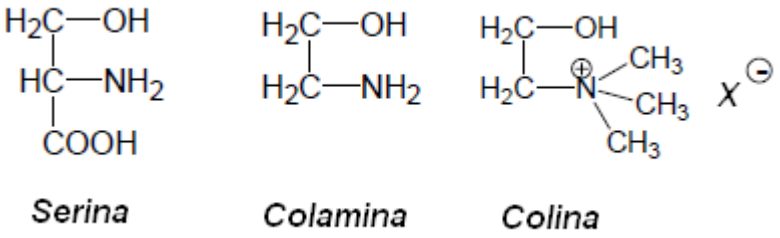


Figura 3.15. Formula serinei, colaminei şi colinei

După tipul de bază azotată gliceroaminofosfolipidele se clasifica în:

- colinfosfatide *(lecitine, fosfatidilcoline)*;
- colaminfosfatide *(etanolaminofosfolipide);*
- serinfosfatide.

- **Colinfosfatidele**

Colinfosfatidele *(lecitine, fosfatidilcoline)* sunt esteri ai acizilor fosfatidici cu, *colina*. Sunt cele mai răspândite lipide complexe. Colinfosfatidele sunt întâlnite în regnul vegetal ca lipide de rezervă în: soia, în embrionul cerealelor şi în seminţele leguminoaselor, precum şi în toate celulele organismelor animale (constituenţi ai membranelor creierului, ficatului, măduvei). Lecitinele se găsesc în cantitate mai mare în gălbenuşul de ou (10%), de unde s-au extras pentru prima oară în anul 1856 (Neamţu şi colab., 1993). Acizii graşi cei mai des întâlniţi din compoziţia colinfosfatidelor, sunt: acidul palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic şi arahidonic. **Lecitinele** prezintă caracter *amfionic*: componenta fosforică este *hidrofilă*, iar restul moleculei este *hidrofobă*. Datorită acestei structuri, lecitinele din compoziţia membranelor celulare contribuie la schimbul de substanţe, prezentând

proprietăţi tensio-active. Lecitinele au un rol important în metabolismul lipidic (catabolismul acizilor graşi superiori).

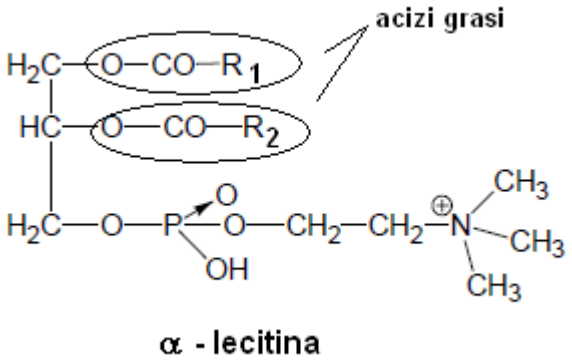


Figura 3.16. Structura α- lecitinei

Lecitina (Figura 3.16.) se utilizează în industria alimentară ca agent de emulsionare, iar în medicină pentru întărirea memoriei celulelor nervoase.

Lecitinele pot pierde sub acţiunea unor enzime specifice unul dintre cei doi acizi graşi **formând *lizolecitine***, care prezintă o puternică **acţiune hemolitică**.Veninul şerpilor veninoşi şi al scorpionilor conţine enzima *lecitinaza A*, care rupe acidul gras nesaturat din molecula lecitinelor şi formează lizolecitine. Aceste lizolecitine au o puternică acţiune hemolitică, determinând o **distrugere rapidă a globulelor roşii**. Acţiunea hemolizantă a lizolecitinelor este atenuată de alcoolul etilic şi oprită de serul antiviperic, care conţine o enzimă ce poate distruge lizolecitinele (Neamţu şi colab., 1993).

Lizolecitina este prezentă în regnul vegetal în orez decorticat, seminţe de grâu, secară, orz, ulei de soia, unele microorganisme.

- **Colaminfosfatidele**

  Colaminfosfatidele *(cefaline, etanolaminofosfolipide)* însoţesc lecitinele atât în organismele vegetale (soia, germeni de grâu, seminţe de floarea soarelui, de in, de susan etc.) cât şi în cele animale (creier). Din punct de vedere chimic sunt esteri ai acizilor fosfatidici cu baza azotată *colamina* (etanolamina). Acizii graşi nesaturaţi din structură determină reactivitatea mărită a cefalinelor.

- **Serinfosfatidele**

  Din punct de vedere chimic, sunt esteri ai acizilor fosfatidici cu baza azotată *serina.* Serinfosfatidele au caracter acid mai pronunţat decât celelalte gliceroaminofosfolipide, datorită prezenţei a două grupe funcţionale acide. În ţesuturi se găsesc sub formă de săruri de K.

  Se întâlnesc în cantitate mai mică alături de celelalte fosfolipide în: creier, ţesut nervos (15% din fosfolipidele totale) ficat, muşchi, iar în organismele vegetale în: soia, arahide, bumbac, in etc.

  Serinfosfatidele au proprietăţi fizice asemănătoare celorlalte fosfatide, dar sunt mai puţin solubile în etanol.

3.7.2. Lipide complexe fără fosfor

Din punct de vedere chimic sunt formate dintr-un rest de mono- sau oligoglucidă şi un rest de gliceridă (ester al glicerolului cu acizi graşi superiori).

Glicolipide

Glicolipidele sunt formate din 1,2-diacilglicerol (digliceridă) de care se leagă o mono-, sau o diglucidă. Din această categorie fac parte *cerebrozidele* şi *gangliozidele*.

- ***Cerebrozidele*** se găsesc preponderent în sistemul nervos (creier), dar şi în diferite plante şi ciuperci. În structura lor intră un acid gras superior, un aminoalcool superior nesaturat, *sfingozina* şi o glucidă (galactoza, glucoza).
- ***Gangliozidele*** sunt lipide complexe specifice regnului animal în a căror compoziţie intră o *ceramidă* şi o *aminoglucidă* (N-acetilglucozamina) şi *acidul sialic*. Gangliozidele pe bază de sfingozină sunt importante deoarece prin intermediul lor se determină grupele sanguine.

Sfingolipide

Sfingolipidele conţin în molecula lor în locul glicerolului un aminoalcool: sfingozina, dihidrosfingozina şi fitosfingozina.

Sfingolipidele sunt specifice regnului animal, predominând mai ales în sistemul nervos.

Sfingolipidele din regnul vegetal conţin *fitosfingozina*, care a fost izolată din soia, porumb şi alte plante.

Sulfatide

Sulfatidele din punct de vedere chimic conţin şi sulf (sub formă de esteri ai glicosfingolipidelor cu acidul sulfuric) şi uneori şi fosfor. Structural

se aseamănă cu cerebrozidele şi gangliozidele, iar glucida componentă este galactoza.

Cele mai importante glicolipide vegetale sunt *manogalactozilgliceridele* şi *digalactozilgliceridele*, în care acidul gras care esterifică grupele hidroxil ale glicerolului este *acidul linolenic*. Ambele glicolipide au fost puse în evidenţă în grâu, în trifoi, ovăz verde şi în ierburile de furaj.

CAPITOLUL 4. PROTIDE

4.1. Funcţiile protidelor

Protidele (*protos* = cel dintâi) sunt biomolecule, componente chimice fundamentale ale materiei vii.

Conţinutul cel mai mare de protide se găseşte în organele de rezervă ale plantelor, în seminţele de leguminoase. O cantitate medie se găseşte în boabele de cereale iar cele mai mici cantităţi se găsesc în legume, rădăcinoase şi tuberculifere.

Constituind *suportul chimic structural şi funcţional al materiei vii* şi al fenomenelor specifice acesteia, protidele sunt *purtătorul material al însuşirilor biologice*: diferenţierea, creşterea, dezvoltarea şi reproducerea.

Protidele îndeplinesc în organism funcţii variate, datorită înaltului grad de organizare şi diversitate:

• *rol structural* (plastic)- sunt constituenţi principali ai protoplasmei şi nucleului celular. În regnul animal, protidele reprezintă: 65-70% din materia uscată. În organismele vegetale ele se găsesc în cantitate mai mică, 2-35% din materia uscată a organismului vegetal, în timp ce în microorganisme reprezintă 80-90% din materia uscată (Neamţu şi colab., 1993);

• *rol catalitic*- în calitate de enzime, catalizează selectiv reacţiile biochimice din organismele vii; în calitate de hormoni cu structură polipeptidică, îşi exercită funcţia biocatalitică la nivelul celulei ţintă;

• *rolul fizico-chimic*- intervin în procesele de permeabilitate selectivă a membranelor; în transportul diferitelor substanţe organice şi anorganice (apa); în menţinerea echilibrului acido-bazic (sisteme tampon);

• *rol de anticorpi*- participă la procesele imunochimice de apărare a organismelor superioare contra substanţelor şi corpurilor străine (bacterii, virusuri);

• *funcţie represoare (proteine represoare)*- participă la reglarea expresiei genelor în cromozomi;

4.2. Constituţia chimică. Clasificare

Protidele, din punct de vedere chimic, sunt substanţe cuaternare, formate din atomi de *C, H, O, N*. Pe lângă aceste elemente chimice, numeroase protide, cu rol fiziologic important mai pot conţine şi atomi de *S, P, respectiv,* atomi de metale: *Mg, Ca, Zn, Fe, Cu* etc., în structura metalproteidelor şi cromoproteidelor.

Unitatea de bază din structura protidelor o reprezintă *aminoacizi (aac.).* Ţinând cont de complexitatea structurii lor, protidele se clasifică astfel (Figura 4.1):

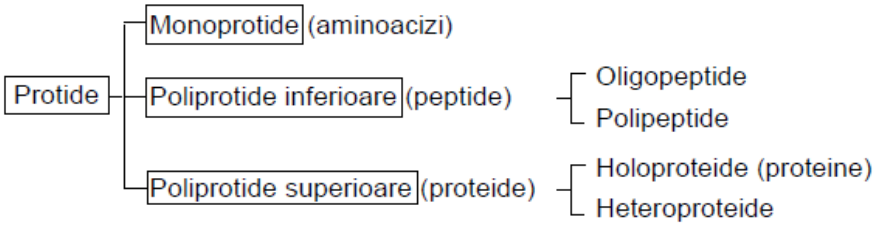


Figura 4.1. Clasificarea protidelor

Oligopeptidele conţin în structura lor până la 10 aminoacizi. Polipeptidele se formează în urma condensării unui număr mare de aminoacizi.

Holoproteidele sau *proteinele*, sunt biomacromolecule formate numai din aminoacizi.

Heteroproteidele (proteine conjugate), pe lângă aminoacizi mai conţin şi o componentă neproteică numită *componentă (grupare) prostetică.* Această grupare prostetică poate proveni din clasa glucidelor, lipidelor, acizilor nucleici sau a metalelor, conferind heteroproteidei funcţii biochimice specifice.

4.3. Aminoacizi

Aminoacizii reprezintă unităţile structurale de bază, nehidrolizabile, care intră în compoziţia protidelor. Din numărul mare de aminoacizi cunoscuţi, doar 20 sunt utilizaţi pentru biosinteza protidelor (fiind denumiţi şi *aminoacizi proteinogeni)* (Campbell şi Smith, 2004).

4.3.1. Structura chimică şi nomenclatura

Aminoacizii sunt compuşi organici cu *funcţiuni mixte*, care conţin în structura lor grupe *funcţionale amino (-NH_2)* şi *carboxil (-COOH).* În Figura 4.2. este redată formula generală simplificată a unui aminoacid, unde „ R” reprezintă un rest, care poate avea caracter alifatic, aromatic sau heterociclic.

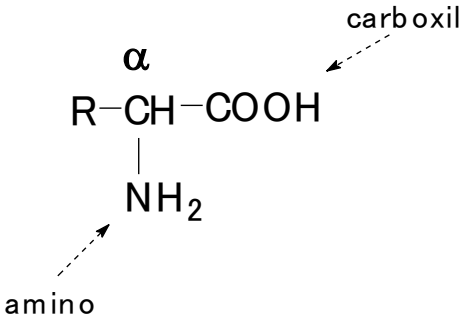


Figura 4.2. Formula generală a unui aminoacid

Toţi aminoacizii obişnuiţi din structura proteidelor (cu excepţia prolinei) au ambele grupări funcţionale (-COOH) şi (-NH_2) legate de atomul de carbon din poziţia α.

Se cunosc şi aminoacizi la care grupa -NH_2 este legată în poziţia ß (al doilea atom de carbon faţă de grupa –COOH), poziţia γ (al treilea atom de carbon faţă de grupa –COOH) etc.

Denumirea oficială a aminoacizilor este formată din prefixul *amino* şi numele acidului de la care provine, cu indicarea poziţiei atomului de carbon de care este legată grupa funcţională -NH_2 (α, β, γ, δ, ε sau 2, 3 etc.) etc., faţă de grupa funcţională carboxil -COOH. Această denumire ştiinţifică este însă mai puţin folosită, mai mult utilizându-se cele uzuale, specifice fiecărui aminoacid (glicocol, alanină, serină, triptofan etc.).

4.3.2. Clasificarea aminoacizilor

Aminoacizii pot fi clasificaţi după mai multe criterii (natura radicalului „ R”; numărul şi felul grupărilor funcţionale; poziţia grupării aminice în moleculă faţă de gruparea carboxil) astfel:

A. Aminoacizi alifatici

Aminoacizii din această grupă conţin în structura lor un rest („R”) hidrocarbonat alifatic.

A.1. Aminoacizi monoamino-monocarboxilici (Figura 4.3.):

Glicocolul (Gly) (Glicina; Acidul aminoacetic), sau "zahărul gelatinei" a fost obţinut prin hidroliza acidă a gelatinei. Liber se găseşte în

seminţele unor plante. Este singurul α-aminoacid care nu prezintă activitate optică.

Majoritatea proteinelor vegetale conţin glicocol (*edestina* (2,5-3,8%), *ricinina* (6,6%)).Glicina sintetizată de organismul animal este folosită în procesele de dezintoxicare (prin cuplare cu compuşi toxici, cum ar fi acidul benzoic, acid nicotinic).

L–Alanina (Ala) (Acidul α-aminopropionic) este componenta esenţială a proteinelor. Este prezentă în cantitate mare în zeină (9-10%) (*proteina din porumb, 45% zeina*), iar în stare liberă a fost identificată în alge şi în frunze de tutun. Izomerul β-alanina, a fost identificat în structura carnozinei, anserinei (dipeptida) şi cea a acidului pantotenic, fapt ce constituie o excepţie, deoarece în natură sunt răspândiţi numai α-aminoacizii.

L-Valina (Val) (Acidul α-aminovalerianic) se găseşte în cantităţi mici în structura mai multor proteine vegetale şi animale. Seminţele de in constituie surse bogate de valină (12,7%).

L-Leucina (Leu) (Acidul α-aminoizocapronic), predomină în proteinele vegetale (zeina şi edestina). Este prezentă în structura tuturor proteinelor studiate. Globina din hemoglobină este foarte bogată în leucină.

L-Izoleucina (Ile) (Acidul α-amino-β-metilvalerianic) este izomerul de poziţie a leucinei. Leucina şi izoleucina se transformă în timpul fermentaţiei alcoolice (prin decarboxilare şi dezaminare) în alcool amilic şi alcool izoamilic.

Aminoacizi monoamino-monocarboxilici cu grupare hidroxil (hidroxi-aminoacizi)

L- Serina (Ser) (Acidul α-amino-β-hidroxipropionic) În stare liberă, se găseşte în seminţele germinate şi în transpiraţie. În proporţie mare se

găseşte în edestina din cânepă şi în unele proteide din migdale şi din algele marine.

L- Treonina (Thr) (acidul α-amino-β-hidroxibutiric) apare în cantităţi mai mari în lactoglobulină şi în proteinele din cereale, soia, cartofi, alge marine. Intră în compoziţia antibioticelor din grupa *actinomicinelor*.

Aminoacizi monoamino-monocarboxilici cu grupare tiol (-SH) (tioaminoacizi)

Conţin în molecula lor sulf sub formă de tiol (–SH), grupare disulfidică (-S-S-) sau grupare tioeter (-S-CH3) (Neamţu şi colab., 1993). Reprezentanţii acestei grupe sunt: cisteina, cistina şi metionina.

L-Cisteina (Cys) (Acidul α-amino-β-tiopropionic) se găseşte printre produşii finali ai hidrolizei proteinelor. Este răspândită atât în regnul vegetal cât şi în cel animal (proteinele din piele; cânepă etc.).

Cistina este formată prin unirea a două unităţi de cisteină prin intermediul unei punţi disulfurice (-S-S-). Se găseşte în scleroproteinele ţesuturilor animale (păr, unghii, copite), respectiv în unele proteine vegetale din cartofi, orz, secară etc.). Cei doi aminoacizi *cisteina* şi *cistina* joacă un rol important în procesul de respiraţie (participă la procesul de transport al hidrogenului).

În procesele metabolice din organismul uman şi animal, *cisteina* se poate oxida la *acid cisteinic,* care apoi prin decarboxilare (pierderea grupării –COOH) se transformă în *taurină*.

L-Metionina (Met) (Acidul α-amino-γ-metiltiobutiric) este prezent în brânza de vacă, gelatină etc. Are rol de agent metilant în procesele metabolice.

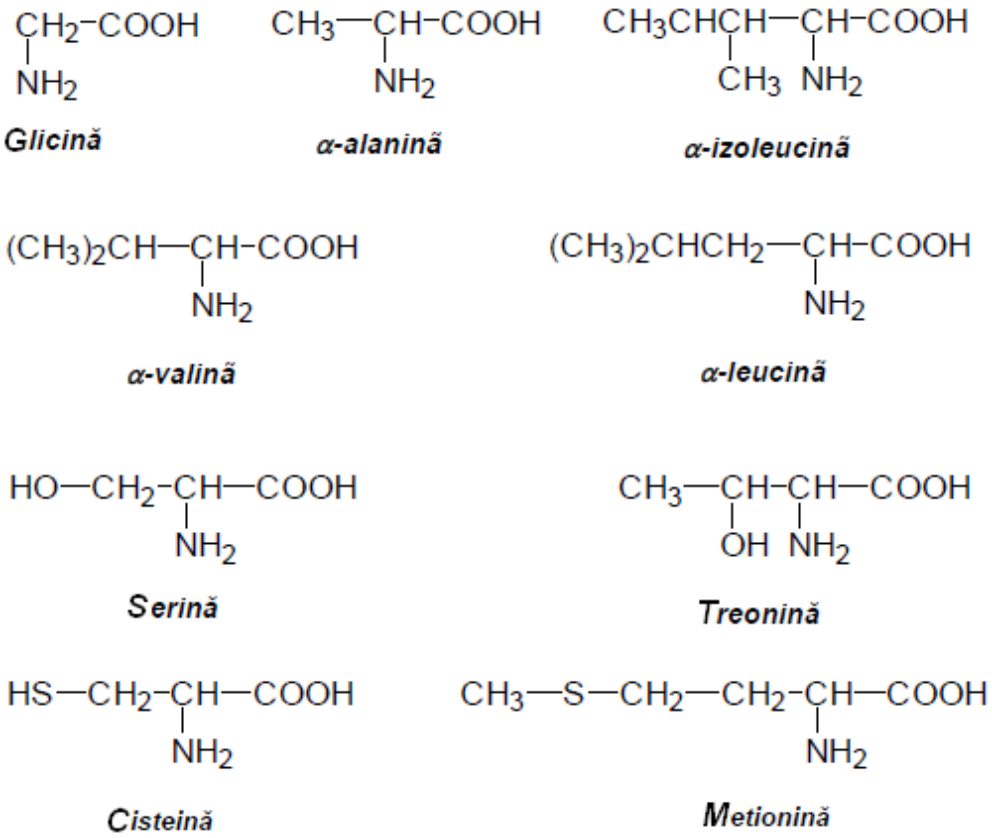


Figura 4.3. Structura unor aminoacizi monoamino-monocarboxilici

A.2. Aminoacizi monoamino-dicarboxilici (Figura 4.4.)

Conţin în molecula lor două grupări funcţionale (-COOH), dobândind astfel un pronunţat caracter acid. Au rol însemnat în biosinteza altor aminoacizi. Reprezentanţii cei mai importanţi sunt:

Acidul L- aspartic (Asp) *(Acidul asparagic sau aminosuccinic)* se găseşte în toate proteinele vegetale (mazăre, migdale) mai ales sub forma amidei sale, ***asparagina (Asn)***.

Acidul L- glutamic (Glu) (Acidul α-aminoglutaric) este răspândit mai ales în proteinele vegetale., ca şi asparagina, serveşte la biosinteza proteidelor din plante. Monoamida sa, ***glutamina (Gln)*** se întâlneşte în stare liberă în alge, în fructe şi sfecla de zahăr, unde prezenţa acesteia (la fel ca a asparaginei) poate împiedica cristalizarea zahărului, micşorând astfel randamentul producţiei.

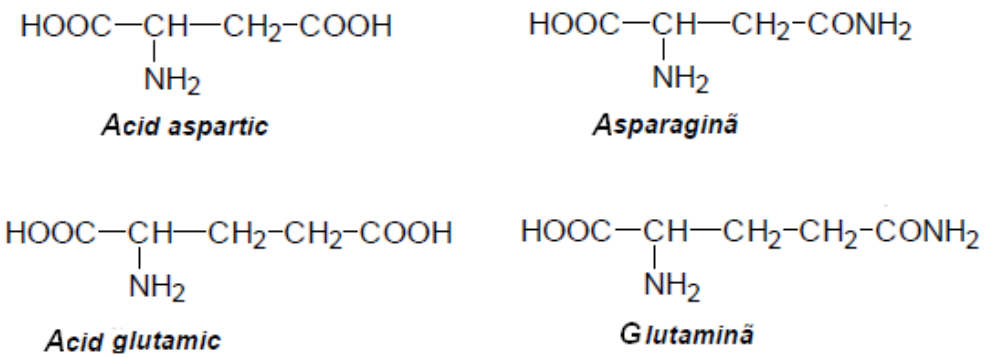


Figura 4.4. Structura unor aminoacizi monoamino-dicarboxilici

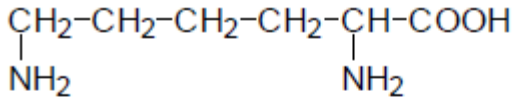
A.3. Aminoacizi diamino-monocarboxilici (Figura 4.5.)

Prezenţa celei de-a doua grupări amino în compoziţia acestor aminoacizi, duce la o creştere a caracterului bazic şi a solubilităţii acestora.

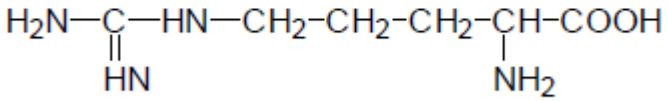
L-Arginina (Arg) (Acidul α-amino-δ-guanidilvalerianic) a fost identificată în compoziţia tuturor proteinelor (conifere, ricin, cartofi). În prezenţa arginazei poate fi hidrolizată, rezultând *ornitină* (acidul α,δ-diaminovalerianic) şi uree.

L – Lizina (Lys) (Acidul α,ε-diaminocapronic) se găseşte aproape în toate proteinele, mai ales în cele ale seminţele necoapte şi cele în curs de

germinare. În procesele de putrefacţie, prin decarboxilare, trece în diamina corespunzătoare denumită *cadaverină*.



Lizina



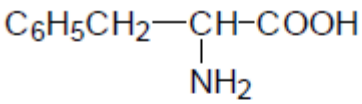
Arginină

Figura 4.5. Structura unor aminoacizi diamino-monocarboxilici

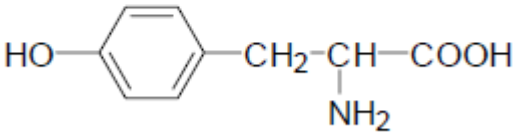
B. Aminoacizi aromatici

L-Fenilalanina (Phe) (Acidul α-amino-β-fenilpropionic) se găseşte în majoritatea proteinelor.

L-Tirozina (Tyr) (Acidul *para*-hidroxifenilalanina) se găseşte împreună cu fenilalanina în toate proteinele. Intră în compoziţia proteinelor de porumb (10%) şi în cele ale sâmburilor de pepene, castraveţi şi bostani (4-5%).



α-fenilalanină



Tirozină

Figura 4.6. Structura unor aminoacizi aromatici

C. Aminoacizi heterociclici (cu structură heterociclică) (Figura 4.7.)

În compoziţia restului "R-,, din molecula acestor aminoacizi, apare un heterociclu cu un atom de *azot* dintr-un nucleu *indolic*, *imidazolic* şi *pirolic*. Reprezentanţii acestei clase sunt:

L-Triptofanul (Trp) (Acidul α-amino-β-indolilpropionic, β-indolilalanina) Este o componentă foarte importantă a majorităţii proteinelor. În stare liberă se găseşte în organele tinere ale plantelor, în fructe, în glutenul de grâu, în soia, seminţe de dovleac, alge (8,8%). Triptofanul este unul dintre aminoacizii esenţiali, lipsa sa din organism conduce la grave tulburări.

Este precursor în biosinteza vitaminei PP şi promotor al sintezei pirolului, component al hemoglobinei.

Ce este serotonina?

Pe scurt, serotonina este un neurotransmitator, un mesager al creierului, o substanta liant care ajuta la realizarea conexiunilor si la

transmiterea impulsurilor la nivelul sistemului nervos. Serotonina are rolul de mediator, asigurand comunicarea intre celulele neuronale si transmiterea impulsurilor nervoase catre organism. Numita si hormonul fericirii, aceasta contribuie la mentinerea unei stari generale pozitive. Putini stiu de exemplu ca femeile au mai multi receptori pentru serotonina, lucru tradus de psihologi de-a lungul timpului ca o explicatie la faptul ca femeile sunt mai deschise in manifestarea sentimentelor si a entuziasmului.

Cum se produce serotonina?

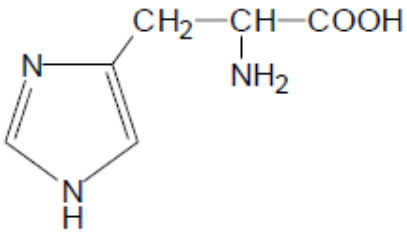
Desi serotonina este un neurotransmitator important din creier, aproximativ 80-90% din cantitatea totala este produsa la nivelul tractului gastrointestinal (mai exact celulele specializate din intestine, plachetele sangvine si celulele mast), iar restul este sintetizat si eliberat in creier, de catre glanda pineala. Pentru ca serotonina produsa in organism nu poate patrunde prin bariera sangvina a creierului, el trebuie sa-si produca propria serotonina.

Desi poate ca pare absurd ca serotonina produsa in stomac nu ajunge la creier, daca in realitate acest lucru s-ar intampla ar avea efecte letale pentru ca acea cantitate imensa ar ,,praji" practic retelele neuronale. Din acest motiv drogurile psihotrope sunt periculoase pentru ca ele afecteaza ireversibil creierul si poti ajunge in coma sau poti sa faci AVC cu consecinte fatale. **Concret, in productia de serotonina este utilizat aminoacidul triptofan. Acesta este derivat de catre organism din alimentele pe care le consumam, ceea ce arata rolul deosebit de important al alimentatiei asupra functionarii noastre.**

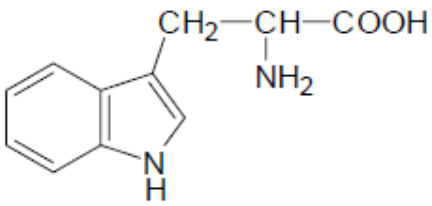
Exista alimente bogate in continutul de triptofan, amoniacidul din care este produsa serotonina: carnea de pui, carnea de curcan, nucile, bananele, produsele lactate (iaurtul si o varietate de branzeturi), fasolea. Totodata exista alimente care contin serotonina. Cele mai bogate in acest hormon sunt nucile, bananele, ananasul, kiwi, prunele si rosiile. Trebuie insa retinut ca aceste alimente cresc nivelul de serotonina de la nivelul intestinelor, insa nu influenteaza si serotonina din creier.

L- Histidina (His) (Acid α-amino-β-imidazolilpropionic) este răspândită în proteinele de origine vegetală şi animală cu deosebire în globulina hemoglobinei. Se găseşte în seminţele de tomate, în polen şi în edestină (4%). Prin procesul de decarboxilare sub acţiunea unor enzyme specifice trece în *histamină*.

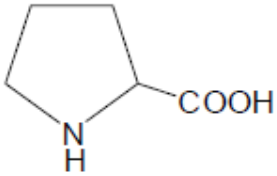
L – Prolina (Pro) (Acidul α-pirolidincarboxilic) este un *iminoacid* (gruparea aminică este implicată în formarea heterociclului. Este prezentă aproape în toate proteinele vegetale şi animale. Spre deosebire de restul aminoacizilor, ea este solubilă în alcool, proprietate pe care o imprimă şi proteidelor în care se găseşte în procent mare.



Histidină



Triptofan



Prolină

Figura 4.7. Structura unor aminoacizi cu structură heterociclică

Aminoacizii: valină, leucină, izoleucină, treonină, metionină, lisină, fenilalanină, triptofan pot fi sintetizaţi numai de plante şi se numesc ***aminoacizi esenţiali.*** Lipsa lor în alimentaţie provoacă grave tulburări ale metabolismului (boli carenţiale).

Aminoacizii care pot fi sintetizaţi şi de organismul uman şi animal se numesc ***aminoacizi neesenţiali*** şi sunt reprezentaţi de: glicocol, alanină, serină, cisteină, acid aspartic, acid glutamic, arginină, tirozină, prolină, hidroxipriolină, histidină.

Unii dintre aminoacizi pot fi convertiţi pe cale chimică în glucide şi sunt denumiţi *aminoacizi glucoformatori*: glicocol, alanină, serină, acid aspartic, acid glutamic, arginină, citrulină.

4.3.3. Proprietăţi fizice ale aminoacizilor

Aminoacizii se prezintă ca substanţe solide, cristalizate, solubile în apă (exceptând cisteina, cistina, treonina), acizi diluaţi şi în hidroxizi alcalini, greu solubile în alcooli şi insolubile în solvenţi organici (eteri, chloroform)- proprietăţi ce se pot explica prin prezenţa în structura lor a grupelor funcţionale polare (-NH_2 şi -COOH) care prezintă o "felicitate" faţă de solvenţii polari. Triptofanul este distrus în mediu acid, iar histidina în mediu bazic. Unii au gust dulce, alţii gust amărui sau sunt fără gust.

Prezenţa atomului de carbon asimetric (C*) în poziţia α faţă de gruparea carboxil, conferă aminoacizilor (cu exceptia glicocolului*), activitate optică* (*enantiomerie),* exprimată prin capacitatea moleculelor lor de a roti planul luminii polarizate spre dreapta (enantiomerul *dextrogir*), sau spre stânga (enantiomerul *levogir*).

Sub aspect structural, aminoacizii, asemănător glucidelor, aparţin unei anumite *serii sterice, D sau L (după poziţia grupării funcţionale –NH_2)* (Figura 4.8.). Configuraţia sterică este independentă de activitatea optică.

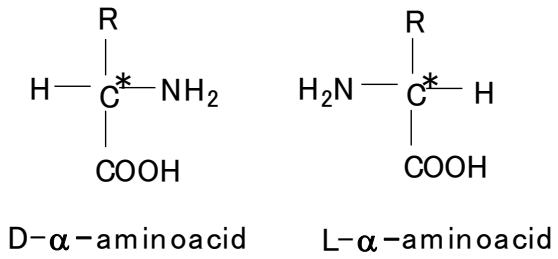
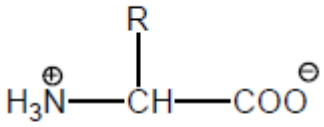


Figura 4.8. Structura generală a aminoacizilor din seria *D*- şi *L*-

Aminoacizii naturali prezenţi în structura proteinelor aparţin exclusiv *formei sterice L.*

Caracterul amfoter al aminoacizilor se datorează prezenţei concomitente în moleculă a grupelor -NH_2 (care conferă proprietăţi bazice, acceptoare de protoni) şi a grupelor -COOH (care conferă proprietăţi acide, donoare de protoni).

În soluţiile apoase, moleculele aminoacizilor au structura unor *amfioni* (ioni dipolari) (Figura 4.9.), care pot funcţiona atât ca bază cât şi ca acid:



Amfiion

Figura 4.9. Structura amfiionică a aminoacizilor

În soluţii apoase, în funcţie de pH, aminoacizii pot exista sub trei forme: amfiioni, cationi şi anioni (Figura 4.10.).

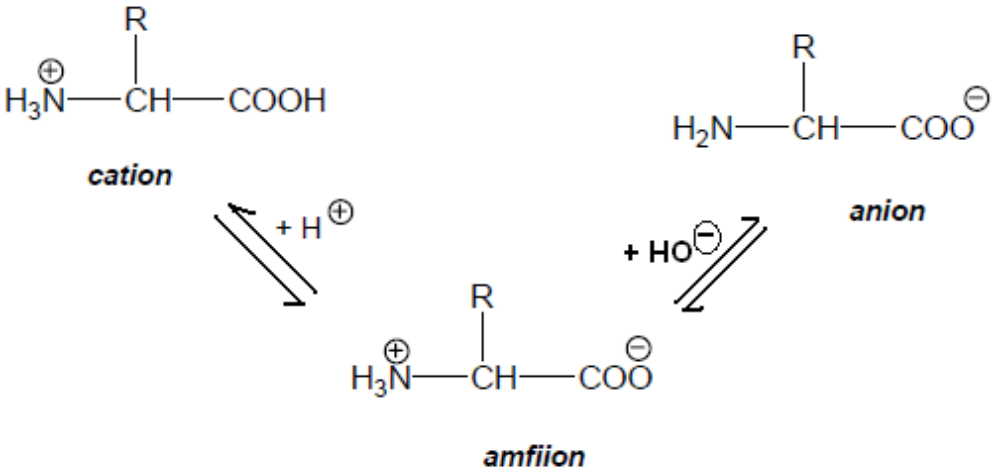


Figura 4.10. Echilibrul celor trei forme ionice ale aminoacizilor din soluţiile apoase

Caracterul amfoter al aminoacizilor explică utilizarea soluţiilor acestora ca *soluţii tampon* (menţin constant un anumit pH la adăugarea unor cantităţi mici de acizi sau de baze tari):

Punctul izoionic - pH-ul la care soluţia apoasă conţine anioni şi cationi ai aminoacidului în proporţii egale; sarcina electrică netă a moleculei de aminoacid dizolvat în apă este nulă.

Datorită capacităţii aminoacizilor de a disocia, în funcţie de sarcina lor electrică netă (pozitivă sau negativă), aminoacizii manifestă la un anumit pH *proprietăţi electroforetice,* deplasându-se sub acţiunea unui câmp electric. Astfel, în mediu acid, aminoacidul migrează spre catod (polul negativ), iar în mediu alcalin, datorită deplasării echilibrului spre forma anionică, aminoacidul migrează spre anod (polul pozitiv).

Punctul izoelectric (pH_i)- pH-ul la care aminoacidul nu migrează într-un câmp electric.

4.3.4. Proprietăţi chimice ale aminoacizilor

Proprietăţile chimice ale aminoacizilor sunt determinate de natura grupelor funcţionale prezente în moleculă: grupa amino ($-NH_2$) şi grupa carboxil (-COOH).

A. Proprietăţi chimice datorate grupării carboxil

A.1. Reacţia aminoacizilor cu baze (Figura 4.11.):

Figura 4.11. Reacţia glicocolului cu hidroxidul de sodiu

A.2. Reacţia aminoacizilor cu alcooli (în mediu acid) (Figura 4.12.):

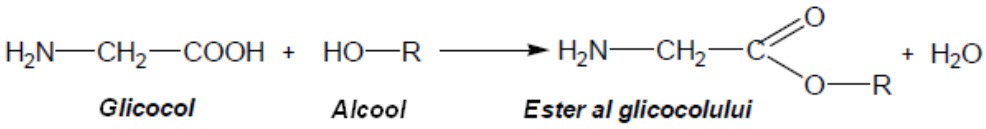


Figura 4.12. Reacţia glicocolului cu un alcool

A.3. Decarboxilarea aminoacizilor (enzimatică) (*Figura 4.13.):*

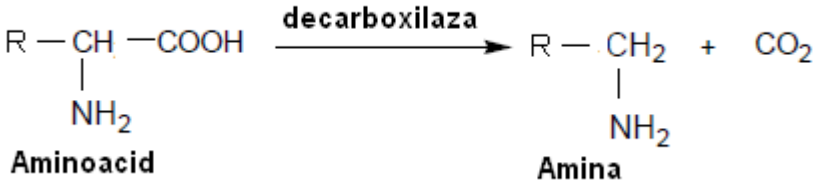


Figura 4.13. *Decarboxilarea aminoacizilor*

Aminele obţinute prin decarboxilare se numesc *amine biogene.* Unele amine biogene rezultate sunt toxice, altele sunt precursori ai unor coenzime. Astfel, ß-alanina rezultată din acid aspartic este componentă a coenzimei A şi a acidului pantotenic, din histidină se formează histamina, din aminoacizii diaminomonocarboxilici ornitina şi lizina se formează în prima etapă, putresceină şi cadaverină, iar apoi heterocicli cu azot (pirol, piridină) care apar în structura vitaminelor sau a unor alcaloizi cu rol fiziologic (Figura 4.14.).

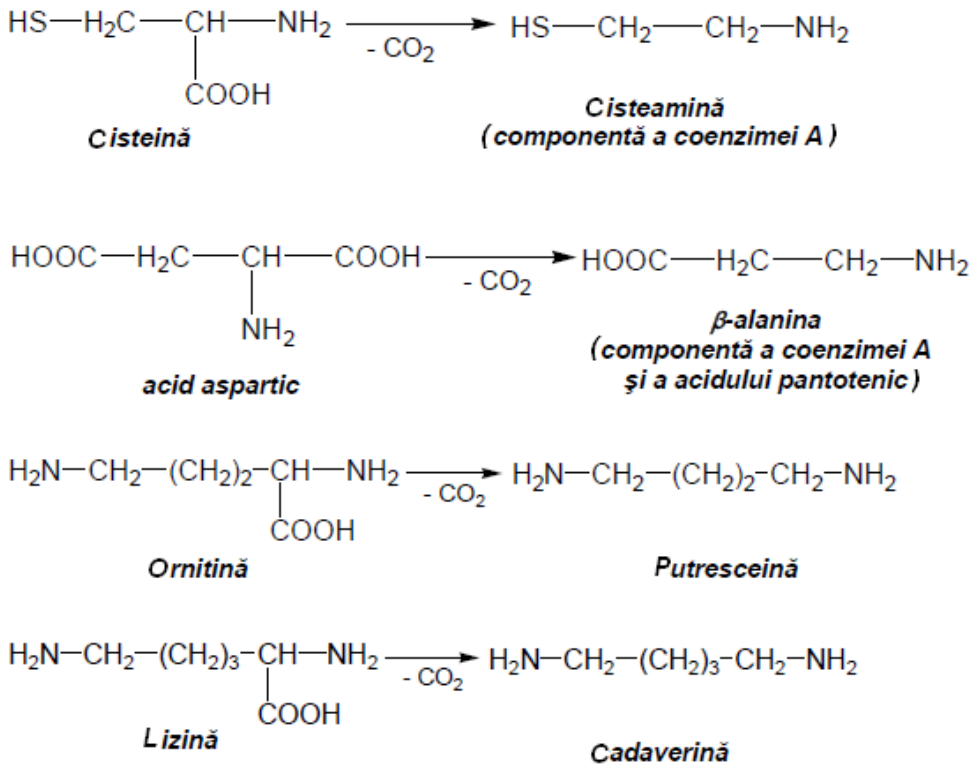


Figura 4.14. Decarboxilarea unor aminoacizi

A.4. Reacţia aminoacizilor (sau a esterilor aminoacizilor) cu amoniac(Figura 4.15.) :

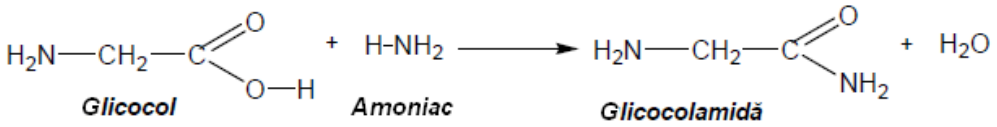


Figura 4.15. Reacţia glicocolului cu amoniac

Din punct de vedere biochimic, această reacţie reprezintă una dintre căile de reglare a conţinutului de amoniac din organismele vegetale. O concentraţie ridicată de amoniac poate deveni toxică pentru plante. Prin formarea amidelor pe această cale, plantele realizează blocarea amoniacului în exces, iar la nevoie, prin reacţia inversă, amoniacul poate fi eliberat din nou.

B. Proprietăţi chimice datorate grupării funcţionale amino

C.2. Reacţiile de condensare a aminoacizilor

Procesul de *condensarea intermoleculară* are loc când doi sau mai mulţi aminoacizi reacţionează între ei, eliminându-se apă între o grupă -*COOH* a unui aminoacid şi grupa $-NH_2$ a altui aminoacid formându-se *legături peptidice* -*CO-NH*- (Figura 4.21.). Se formează astfel: *di-, tri-, tetra-, ..., polipeptide.*

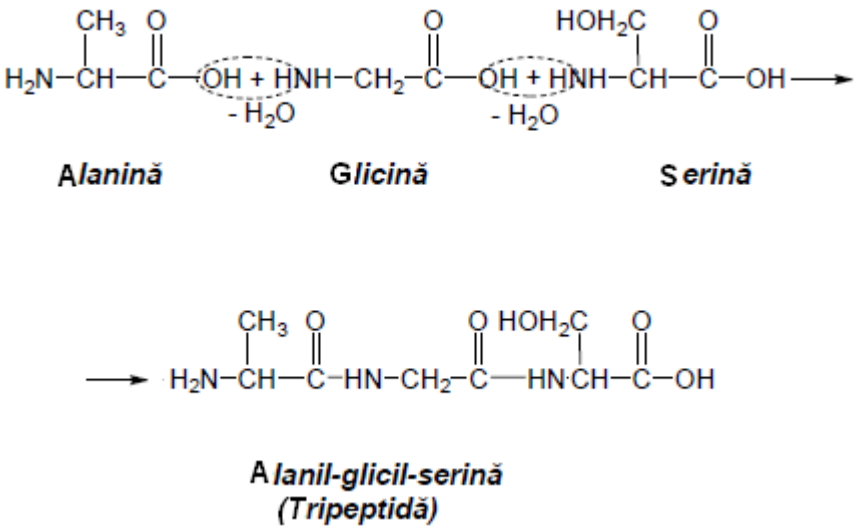


Figura 4.21. Reacţia de condensare a aminoacizilor

4.4. Peptide

Peptidele sunt substanţe naturale, răspândite în stare liberă atât în regnul vegetal cât şi în cel animal, unde îndeplinesc un rol fiziologic însemnat, sau se formează în metabolism ca faze intermediare, sau intră în compoziţia unor hormoni, antibiotice etc.

Peptidele sunt biomolecule, formate dintr-un număr relativ mic de aminoacizi uniţi prin *legături peptidice* *-CO-NH-*, care se formează între gruparea amino(*–NH*$_2$) de la carbonul α al unui aminoacid şi grupa carboxil (-COOH) a altui aminoacid, prin eliminare de apă. Gruparea carboxil şi cea amino care ramân libere (neimplicate în formarea legăturilor peptidice) la capetele lanţului peptidic, sunt denumite ca şi grupare *carboxil C-terminală (aminoacid C-terminal),* respectiv, grupare *amino N-terminală (aminoacid N-terminal).*

Nomenclatura peptidelor se stabileşte prin indicarea succesivă a denumirii resturilor de aminoacizi din compoziţia lanţului peptidic, înlocuind terminaţia din denumirea originala a aminoacidului cu sufixul „*-il”* şi terminând cu numele întreg al aminoacidului care are gruparea carboxil intactă. Prin convenţie, aminoacidul N-terminal dintr-un lanţ peptidic (polipeptidic) se consideră a fi primul aminoacid din structura respectivă.

De exemplu, peptida formată din alanină, leucină şi valină se denumeşte astfel: alan*il*- leuc*il*- valina. Denumirea poate fi formată şi prin utilizarea simbolurilor aminoacizilor (prescurtări ale numelui aminoacidului): H_2N-Ala-Leu-Val -COOH sau H-Ala-Leu-Val -OH (în faţa simbolului aminoacidului cu gruparea amino liberă se scrie atomul de H, iar după simbolul aminoacidului terminal cu gruparea carboxil liberă se trece gruparea –OH).

Datorită grupelor funcţionale terminale (-NH_2 şi -COOH), peptidele manifestă *caracter amfoter*.

În funcţie de masa lor moleculară (numărul unităţilor structurale de aminoacizi conţinuţi) şi complexitatea lor structurală, peptidele reprezintă compuşi intermediari între aminoacizi şi proteine şi se împart în *oligopeptide şi polipeptide.*

Oligopeptidele sunt alcătuite din doi până la zece aminoacizi, iar peptidele formate se numesc: *di-, tri-, tetra-, ..., decapeptide.*

Polipeptidele sunt alcătuite din peste 10 aminoacizi, (până la 100 de aminoacizi).

În funcţie de *secvenţa aminoacizilor (modul de legare a acestora în moleculă)* şi de numărul de aminoacizi constituenţi, moleculele peptidelor pot apărea în diferite forme izomere. Astfel, o dipeptidă compusă din doi

aminoacizi diferiţi se poate prezenta în două forme izomere, iar o hexapeptidă (formată din şase aminoacizi diferiţi) se prezintă în 720 forme izomere. Existenţa unei asemenea diversităţi de forme izomere, explică enorma variabilitate structurală, configuraţională şi funcţională a diverselor tipuri de proteine din constituţia organismele vegetale şi animale.

4.4.1. Peptide. Proprietăţi fizico-chimice

Peptidele se prezintă ca substanţe solide, cristalizate, solubile în apă (solubilitatea scăzând odată cu creşterea masei moleculare) şi insolubile în solvenţi organici. Polipeptidele formează cu apa soluţii coloidale. Sub acţiunea căldurii nu coagulează şi nu sunt denaturate.

Peptidele prezintă proprietăţi intermediare între cele ale aminoacizilor şi cele ale proteinelor.

Hidroliza enzimatică a peptidelor (sub acţiunea *peptidazelor*) conduce, în cazul homopeptidelor, la aminoacizii din care s-au format, iar în cazul heteropeptidelor, se obţine, pe lângă aminoacizi, şi o componentă neproteică (componentă *prostetică*).

Sub aspect chimic, proprietăţile peptidelor sunt determinate de prezenţa grupelor funcţionale $-NH_2$ şi -COOH libere, de la capetele lanţului, dând reacţii specifice acestor grupe funcţionale.

Reacţia biuretului (reacţie de culoare între peptide şi o soluţie alcalină de $CuSO_4$). Permite diferenţierea oligopeptidelor faţă de polipeptide. *Oligopeptidele* se colorează *roz-roşu*, *polipeptidele* se colorează *violet*, iar *aminoacizii* nu dau această reacţie.

4.4.2. Reprezentanţi naturali ai peptidelor

Carnozina şi ***anserina***, sunt dipeptide specifice regnului animal. Carnozina este formată din histidină şi β-alanină (aminoacid rar întâlnit în natură). Se găseşte în muşchii mamiferelor (bovine). Anserina este derivatul metilat al carnozinei, întâlnindu-se în special în muşchii păsărilor.

Glutationul, izolat din drojdia de bere, este cea mai importantă tripeptidă, formată din acid glutamic, cisteină şi glicocol (*glutamil-cisteinil-glicina*) (Figura 4.22.).

În regnul vegetal, glutationul se găseşte în special în seminţele în curs de germinare.

Glutationul, este o substanţă solidă, de culoare albă, solubilă în apă şi alcool. Prezintă un pronunţat caracter acid, datorat celor două grupe carboxil libere.

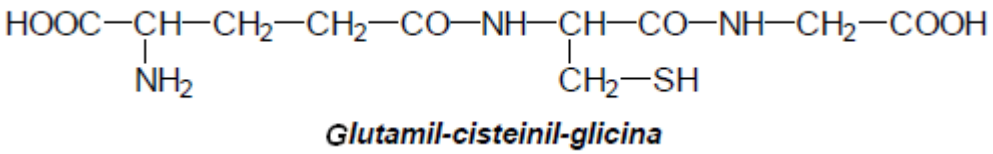


Figura 4.22. Structura glutamil-cisteinil-glicina

Importanţa biologică a glutationului derivă din uşurinţa cu care poate trece de la forma redusă, ca tiol (-SH) la cea oxidată (G-S-S-G), proces reversibil, ce constituie unul din cele mai importante sisteme redox din celule. Forma redusă protejează oxidarea acidului ascorbic (vitamina C) şi al

adrenalinei. Glutationul activează enzimele proteolitice care hidrolizează glutenul din făinurile seminţelor încolţite.

Insulina şi proinsulina sunt hormoni peptidici care joacă un rol foarte important în reglarea metabolismului glucidic. Insulina a fost prima protidă a cărei secvenţă de 51 de aminoacizi a fost clarificată în 1953.

Antibiotice peptidice

Din această clasă fac parte substanţe produse de ciuperci sau microorganisme care conţin tipuri de aminoacizi neproteinogeni. Exemple: *penicilina*- cu conţinut de valină şi cisteină; *gramicidina*- peptidă ciclică formată din 10 aminoacizi, printre care fenilalanina; *actinomicina* (cu o pentapeptidă în structură) manifestă proprietăţi antibiotice şi citostatice.

Otrăvuri. Se cunosc un număr mare de otrăvuri de origine vegetală sau animală care sunt de natură peptidică. *Amanitina* şi *faloidina* secretate de ciuperci sunt peptide ciclice formate din 7 aminoacizi. Veninul de şarpe conţine neurotoxine de origine peptidică.

4.5. Substanţe intermediare între peptide şi proteine

Prin hidroliza menajată a proteinelor, sau la biosinteza acestora, se formează ca substanţe intermediare, *albumozele* şi *peptonele.*

proteine → albumoze → peptone → peptide → aminoacizi

Albumozele şi peptonele sunt substanţe cu mase moleculare situate între cele ale peptidelor şi proteinelor, cu structură asemănătoare peptidelor. Albumozele formează cu apa soluţii coloidale, precipită sub acţiunea acizilor, a sulfatului de amoniu, coagulează la temperaturi ridicate, fiind mai apropiate

de proteine, în timp ce peptonele, care nu prezintă aceste proprietăţi se aseamănă mai mult cu peptidele.

4.6. Proteide

Proteidele sunt biomacromolecule (biopolimeri), cu structură complexă esenţiali pentru toate organismele vii, care se pot clasifica în:

• *holoproteide (proteine)*- constituite numai din aminoacizi;

• *heteroproteide*- care pe lângă aminoacizi, prin hidroliză mai pun în libertate şi componente de altă natură (prostetică) (glucide, lipide, acid fosforic, pigmenţi vegetali, acizi nucleici).

4.6.1. Proteine

A. Structura proteinelor

Proteinele sunt biomacromolecule formate dintr-un număr foarte mare de aminoacizi legaţi prin *legături peptidice*.

Lindenstrom şi *Lang* au stabilit următoarele nivele de organizare a structurii complexe a proteinelor: *structura primară, structura secundară, structura terţiară, şi structura cuaternară.*

Structura primară *a proteinelor* reprezintă organizarea catenei macromoleculare, determinată de numărul, tipurile, natura, proporţia şi secvenţa aminoacizilor legaţi prin legături peptidice (Figura 4.23.).

Secvenţa aminoacizilor în lanţul polipeptidic se stabileşte pe cale genetică şi are caracter ereditar. Acest nivel de organizare (structura primară) nu permite aprecierea modului în care structura proteinei determină activitatea biologică.

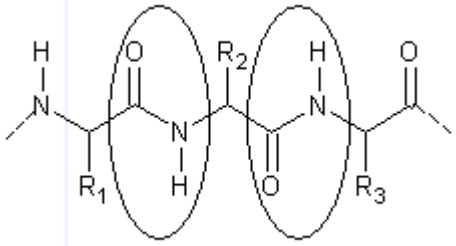


Figura 4.23. Structura primară a unui fragment dintr-un lanţ polipeptidic

Structura secundară Acest de-al doilea nivel de organizare ia în considerare aranjamentul spaţial, structura tridimensională, conformaţiile posibile ale catenei macromoleculare proteice. Deoarece în compoziţia lanţului macromolecular există grupe funcţionale polare, capabile să formeze *legături de hidrogen* (între grupele –CO– şi –NH– aparţinând legăturilor peptidice din diferite lanţuri polipeptidice sau acceeşi catenă) Pauling şi Corey au propus a două modele structurale: *modelul helicolidal (α-helix)* şi *modelul straturilor pliate*.

Modelul α-helix, helicoidal, spiralat, presupune răsucirea în spirală a lanţului polipeptidic (*grilajului peptidic*) (Figura 4.24). Acesta este format din catene polipeptidice între care se stabilesc *legături de hidrogen* între *grupa (C=O)* a unei legături peptidice dintr-o catenă şi *grupa (–NH–)* a legăturii peptidice din catena vecină. *Legăturile de hidrogen* stabilite conferă o stabilitate deosebită a *α-helixului* şi deci a proteinelor. Sensul de orientare a *α-helixului* poate fi spre dreapta sau spre stânga. Toţi aminoacizii participanţi aparţin seriei L, iar resturile R ale aminoacizilor sunt orientate spre exteriorul spiralei. În cazul L-aminoacizilor din proteinele naturale, răsucirea spre

dreapta a helixului conferă structurii mai multă stabilitate decât răsucirea spre stânga. Elicea are forma unei scări în spirală, în care fiecărei trepte îi corespunde un aminoacid.

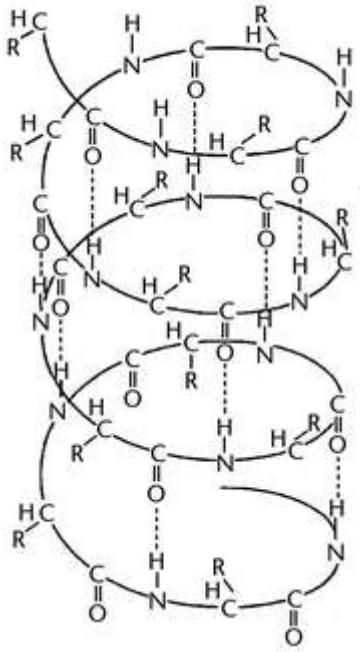


Figura 4.24. Structura secundară a proteinelor: modelul de α-*helix*

Modelul de foaie (planuri) pliată se bazează pe formarea legăturilor de hidrogen între grupele -C=O şi -NH- din legăturile peptidice de la două catene polipeptidice, care pot fi dispuse în două moduri: *paralel şi antiparalel* (Figura 4.25.). În modelul paralel, resturile –R, din lanţurile peptidice aşezate paralel, sunt orientate în acelaşi sens, iar în modelul antiparalel, lanţurile peptidice sunt faţă în faţă (antiparale), cu resturile -R orientate în direcţii opuse. Legăturile de hidrogen în această structură sunt aproape

perpendiculare pe axa lanţului peptidic. Acest model de foaie pliată este caracteristic *proteinelor fibrilare.*

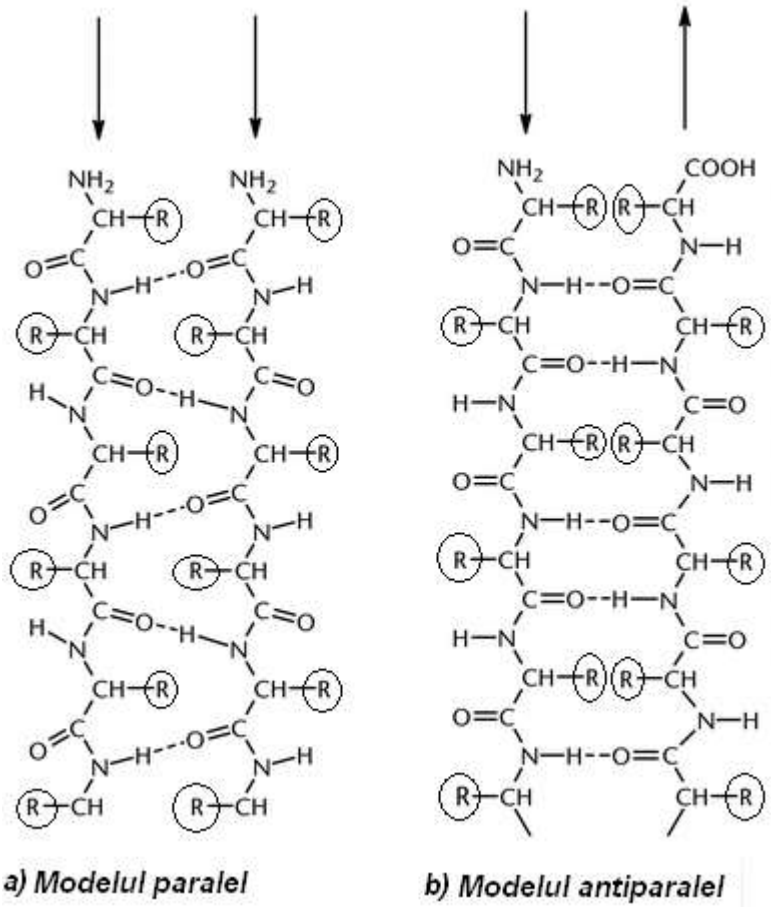


Figura 4.25. Structura secundară a proteinelor: modelul de foaie pliată (a- modelul paralel; b- modelul antiparalel

Structura terţiară a proteinelor reprezintă un stadiu mai avansat de organizare spaţială a structurii proteinelor, constând în replierea catenelor polipeptidice elicoidale asupra lor înşile pentru realizarea unei conformaţii compacte (de proteină globulară) cât mai avantajoasă energetic. Această

suprastructură se realizează şi se menţine datorită forţelor de atracţie între catenele laterale ale lanţurilor peptidice, care pot să formeze următoarele tipuri de legături: *legături de hidrogen* (altele decât cele peptidice); *legături covalente* de tip *disulfurice; legături ionice; legături fizice de tip van der Waals (legături hidrofobe)*.

Legăturile implicate în structura terţiară (legături fizice) sunt mai puţin stabile decât legăturile chimice obişnuite, ceea ce determină sensibilitatea proteinelor (denaturarea lor) la diferiţi factori fizico-chimici (pH, temperatură, reactivi chimici etc.).

Structura cuaternară reprezintă cel mai înalt nivel de organizare a proteinelor rezultat din interacţiunea lanţurilor polipeptidice independente, care posedă deja o structură primară, secundară, şi terţiară bine definită.

Suprastructurile cuaternare reprezintă asocierea unor catene polipeptidice numite *protomeri (catene polipeptidice individuale)* într-un agregat numit *oligomer*. În funcţie de numărul protomerilor constituenţi, agregatele structurii cuaternare sunt: dimeri, trimeri, tetrameri.

B. Proteine. Proprietăţi fizice

Caracterul amfoter al proteinelor se datorează prezenţei în molecula lor a grupărilor acide (-COOH) sau bazice ($-NH_2$) libere ale resturilor aminoacizilor dicarboxilici sau diaminici din constituţia proteinelor. Caracterul amfoter al proteinelor este influenţat şi de resturile unor aminoacizi cu grupări ionizabile (-OH din tiroxină, resturile bazice ale histidinei, argininei). Datorită sarcinilor electrice, proteinele migrează în câmp electric spre anod în soluţie bazică şi spre catod în soluţie acidă.

Fenomenul stă la baza separării şi purificării proteinelor prin metoda numită *electroforeză.*

Solubilitatea. Proteinele sunt substanţe solide, în general amorfe, care prin purificare pot fi obţinute şi în stare cristalină (hemoglobina, catalaza etc.).

În general, sunt solubile în apă (proteinele globulare sunt mai mult sau mai puţin solubile, pe când cele fibrilare sunt insolubile) şi insolubile în solvenţi organici nepolari. Solubilitatea în apă depinde de natura, numărul şi aşezarea în lanţ a aminoacizilor, de existenţa grupelor funcţionale hidrofile (carboxil, hidroxil), de pH şi de concentraţia în săruri a soluţiei. Prezenţa grupelor funcţionale polare (-OH, $-NH_2$, -COOH,-SH) favorizează solubilizarea lor în apă. Cantităţile prea mari de solvent organic pot duce la deshidratarea proteinei şi deci la *denaturarea* ei (modificarea structurii şi proprietăţilor iniţiale).

Masa moleculară a proteinelor este foarte mare, fiind cuprinsă între valori de câteva mii până la câteva milioane, în funcţie de numărul catenelor polipeptidice şi a aminoacizilor componenţi.

Precipitarea proteinelor. Proteinele aflate în soluţii precipită sub acţiunea unor agenţi chimici (acizi, baze, săruri ale metalelor alcaline, alcalino-pământoase, sulfat de amoniu, solvenţi organici- alcool, acetona). Precipitarea poate fi *reversibilă* sau *ireversibilă.*

În urma precipitării reversibile (sub acţiunea unor soluţii concentrate ale sărurilor alcaline; acetonă; alcool) nu se produce denaturarea structurii moleculelor proteice.

În urma procesului de precipitare ireversibil (sub acţiunea soluţiilor sărurilor metalelor grele Cu, Pb, Hg, Fe, Ni etc., a acizilor tari HCl, HNO_3,

H_2SO_4, a bazelor alcaline NaOH, KOH, a acidului picric; temperaturi ridicate- *coagulare*, radiaţii etc.) are loc denaturarea proteinelor, structura acestora suferind modificări fizico-chimice fundamentale.

Proteinele prezintă activitate optică, datorită atât aminoacizilor constituenţi care conţin atomi de carbon asimetrici, cât şi asimetriei întregului agregat macromolecular. Orice modificare a structurii proteinei este însoţită de schimbarea rotaţiei specifice, care indică denaturarea proteinei.

C. Proteine. Proprietăţi chimice

Proprietăţile chimice sunt determinate de prezenţa grupărilor aminice şi carboxilice libere aparţinând aminoacizilor din structura macromoleculelor proteice, şi de existenţa legăturilor peptidice şi a diferiţilor radicali din moleculă.

Proteinele prezintă de asemenea o serie de reacţii de culoare, care servesc la identificarea lor (reacţia biuretului, reacţia xantoproteică, reacţiile: Millon, Liebermann, Sakaguchi etc.).

În urma *recţiilor de hidroliză* (sub acţiunea acizilor, bazelor sau a enzimelor proteolitice), au loc scindări ale lanţului polipeptidic rezultând mai multe fragmente polipeptidice, care în final hidrolizează, punând în libertate toţi aminoacizii constituenţi.

Denaturarea proteinelor are loc sub acţiunea unor agenţi fizici şi chimici, având ca rezultat modificarea structurii şi pierderea activităţii fiziologice a proteinelor.

Denaturarea ireversibilă a proteinelor poate avea urmări foarte grave, cum ar fi, îmbătrânirea seminţelor şi pierderea capacităţii de germinare, fenomenul de îmbătrânire la oameni, animale etc.

În industria alimentară denaturarea proteinelor este utilizată la prepararea produselor alimentare prin coacere, uscarea legumelor, fabricarea laptelui praf etc.

D. Proteine. Proprietăţi imunologice

În urma inoculării unui *antigen* (o proteină străină) în organismul unui animal, în serul acestuia se declanşează biosinteza unor substanţe (proteine specifice de apărare) denumite *anticorpi. Antigenul* reacţionează cu *anticorpii* formaţi, determinând *reacţia antigen-anticorp,* anihilânduse astfel acţiunea nocivă a antigenului. Odată cu formarea anticorpilor se instalează în organism şi o rezistenţă specifică (*imunitate*) faţă de agentul patogen. Reacţiile imunologice stau la baza preparării şi utilizării serurilor şi vaccinurilor în vederea imunizării organismelor contra infecţiilor microbiene.

E. Clasificarea proteinelor. Reprezentanţi

Clasificarea proteinelor se face de obicei pe baza a două criterii: forma particulelor (*globulare* şi *fibrilare*) şi constituţia chimică.

E.1. Proteine globulare

Proteine globulare (sferoproteine) sunt proteine solubile în apă sau în soluţii diluate de săruri, ale căror macromolecule cu structură tridimensională sunt înfăşurate, rezultând o formă compactă, aproape sferică a lanţului polipeptidic.

În funcţie de solubilitate, caracter chimic şi proprierăţi, *proteinele globulare* se împart în: albumine, globuline, prolamine, gluteline, histone şi protamine.

- ***Albumine***

  Albuminele sunt substanţe solubile în apă şi în soluţiile diluate ale unor electroliţi. Au un caracter slab acid şi o masă moleculară mică, ceea ce le facilitează pătrunderea prin membrane subţiri. La 70 ^{0}C coagulează ireversibil.

  Albuminele se întâlnesc în plante (în toate organele acestora, în special în seminţe) atât în stare liberă cât şi asociată cu globulinele şi cu poliglucidele. Cele mai cunoscute sunt: *leucozina* (în grâu, secară, ovăz), *legumelina* (în mazăre, linte, soia), *ricina* (seminţe de ricin). Unele albumine sunt toxice şi poartă denumirea generală de *toxalbumine*. De exemplu: *crotina* din seminţele de *croton*, *falina* din ciupercile otrăvitoare şi *ricina*. Albuminele de origine animală mai importante sunt: *serumalbumina* (din plasma sanguină), *lactalbumina* (lapte), *ovalbumina* (albuşul de ou) etc.

- ***Globuline***

  Globulinele sunt cele mai răspândite proteine globulare din regnul vegetal şi animal. Împreună cu albuminele alcătuiesc masa principală a protoplasmei celulare, întâlnindu-se mai ales în seminţele de leguminoase şi oleaginoase, cu rol de substanţe de rezervă pentru aceste plante. Sunt insolubile sau greu solubile în apă şi solubile în soluţii diluate de săruri. Precipită uşor cu soluţie de sulfat de amoniu 50%. Globulinele vegetale mai cunoscute sunt: *faseolina* (din seminţe de fasolea albă), *glicina* (din soia), *legumina* (din mazăre şi linte). În seminţele plantelor oleaginoase se găsesc: *edestina* (în cânepă), *amandina* (în migdale), *corilina* (în alune) etc. Cele mai importante globulinele de origine animală sunt *serumglobulina* şi *lactoglobulina*.

- ***Prolamine***

  Prolaminele sunt specifice numai regnului vegetal (seminţele de graminee), conţinând cantităţi mari de prolină, acid glutamic şi acid aspartic, care le conferă un caracter acid pronunţat. Au valoare alimentară redusă, deoarece sunt sărace în triptofan şi lizină. Cele mai importante prolamine sunt: gliadina (din boabele de grâu şi secară), zeina (din boabele de porumb), hordeina (din boabele de orz) şi avenina (din boabele de ovăz). Datorită conţinutului redus în triptofan şi lisină, alimentarea omului şi animalelor un timp îndelungat numai cu porumb, conduce în organism la grave tulburări metabolice.

- ***Glutelinele***

  Glutelinele sunt proteine vegetale răspândite atât în seminţele cât şi în părţile verzi ale gramineelor. Sunt insolubile în apă şi în alcool, dar se dizolvă în hidroxizi alcalini. Glutelinele, datorită conţinutului ridicat de acid glutamic (peste 20%) prezintă un caracter acid pronunţat. Au o valoare alimentară mai mare decât prolaminele, deoarece au în compoziţia lor aminoacizi esenţiali. Cele mai importante gluteline sunt *glutenina* (din boabele de grâu) şi *orizenina* (din boabele de orez). *Glutelinele* (glutenina) şi *prolaminele* (gliadină) sunt componentele principale ale glutenului, care imprimă făinurilor proprietăţi ce sunt exploatate în panificaţie.

4.6.2. Heteroproteide (proteide sau proteine conjugate)

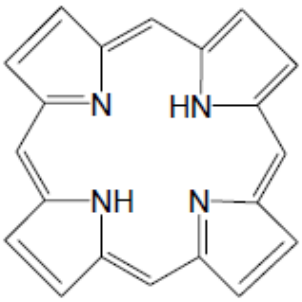
Heteroproteidele sunt protide complexe care prin hidroliză totală pun în libertate o *componentă proteică* şi o *componentă neproteică (prostetică).*

Heteroproteidele pot fi clasificate în funcţie de natura grupării prostetice astfel:

- Fosfoproteide (gruparea prostetică este acidul fosforic);
- Glicoproteide (gruparea prostetică – diferite glucide);
- Lipoproteide (gruparea prostetică – diferite lipide);
- Metalproteide (componenta prostetică - metale);
- Cromoproteide (componenta prostetică este un colorant);
- Nucleoproteide (componenta prostetică este un acid nucleic).

- **Fosfoproteidele** sunt heteroproteide în care gruparea prostetică este restul de *acid fosforic (*esterificat cu grupele -OH din hidroxiaminoacizi). Fosfoproteidele sunt răspândite în special în lapte şi ouă, sub formă de *cazeină* (45% din proteinele laptelui uman şi 80% din cele ale laptelui de vacă) şi *ovovitelină* (0,9% conţinutul de fosfor în gălbenuşul de ou).
- **Lipoproteide** sunt heteroproteide în structura cărora gruparea prostetică este formată din *lipide* (acizi graşi, gliceride, cefaline, lecitine). Sunt răspândite atât în organismele animale cât şi cele vegetale. Ca exemple pot fi amintite: lipoproteidele din lapte (cu rol energetic), lipoproteidele din ou (cu rol în dezvoltarea embrionului), lipoproteidele plasmatice şi membranare care asigură transportul substanţelor liposolubile (vitamine, hormoni, etc.).

- **Metalproteidele** sunt heteroproteide în care componenta prostetică este *un metal (Fe, Mg, Mn, Cu, Zn, Co etc.).* Aceste metale se leagă de partea proteică pin intermediul unor legăturil covalent-coordinative, formându-se compuşi pe nume *chelaţi*, care conferă proteinelor proprietăţi speciale, enzimatice, hormonale etc. *Ferredoxina* este una din *metalproteidele cu fier* prezentă în cloroplaste cu rol important în procesele de oxido-reducere.
- **Cromoproteidele** sunt heteroproteide care conţin în structura lor ca şi grupare prostetică un *pigment* (substanţă colorată). Se găsesc în toate organismele vegetale şi animale, unde îndeplinesc un rol fiziologic şi biochimic foarte important. În funcţie de gruparea prostetică şi de funcţia biologică pe care o îndeplinesc se pot împărţi în două clase: *cromoproteide porfirinice* (au la bază structura tetrapirolică) şi *cromoproteide neporfirinice*. ***Cromoproteidele porfirinice*** sunt cele mai răspândite dintre cromoproteide, conţinând ca şi grupare prostetică un *inel porfirinic* (Figura 4.26.)**.**



Inel porfinic

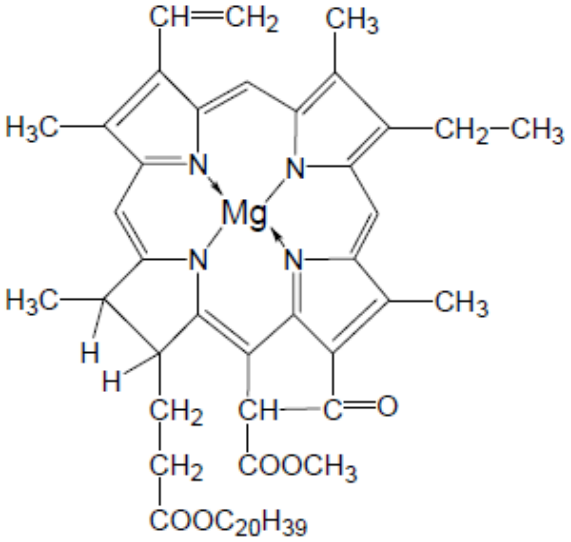
Figura 4.26. Structura unui inel porfirinic

În structura porfirinică pot exista anumite metale, cum ar fi: *Mg, Fe, Cu, Zn etc.*

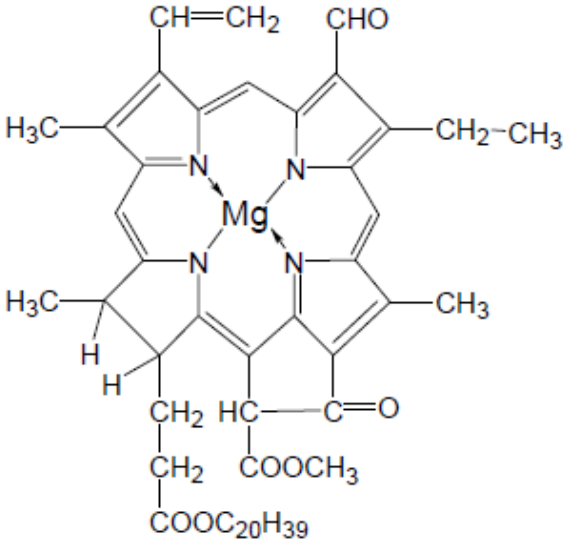
Cromoproteidele porfirinice. Exemple:

a) Cloroglobina (cloroplastina) se găseşte în toate celulele şi ţesuturile plantelor verzi. Gruparea prostetică este *clorofila*-componentă care imprimă culoarea verde ţesuturilor plantelor. *Clorofilele***,** pigmenţii coloraţi ai frunzelor verzi, au în compoziţia lor un atom de magneziu, legat prin două legături covalente şi două legături coordinative de atomii de azot ai nucleelor pirolice (Figura 4.27.). Conţinutul în clorofile al frunzelor verzi este în jur de 0,1-0,3%. În majoritatea plantelor, raportul dintre clorofila *a* şi *b* este de 3/1-5/1. Proporţia celor două clorofile variază de la o specie la alta şi de la un anotimp la altul. În plantele superioare se găsesc *clorofila a* şi *clorofila b,* iar în alge şi bacterii sunt răspândite şi *clorofilele c şi d.*

Clorofila a este implicată în transformarea energiei luminoase în energie chimică.



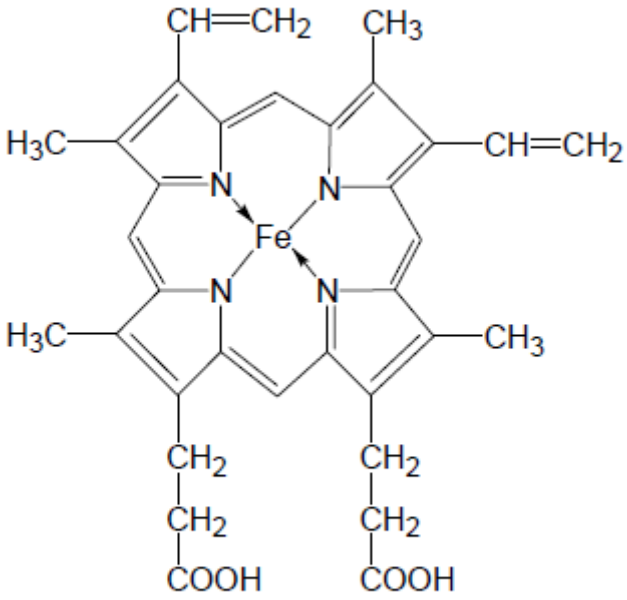
Clorofila a



Clorofila b

Figura 4.27. Structura clorofilei *a* şi *b*

b) Hemoglobina are o *structură feroporfirinică (conţine Fe)* şi reprezintă pigmentul (de culoare roşie) respirator al tuturor vertebratelor. Componenta proteică (96%), este o *globină*, iar componenta neproteică (prostetică) este *hemul* (4%) (Figura 4.28.).



Hem

Figura 4.28. Structura chimică a hemului

Hemoglobina fixează reversibil O_2 (la presiunea din alveolele pulmonare) formând *oxihemoglobina*, care este transportată prin sângele arterial la celule, unde apoi oxigenul va fi eliberat. În aceleaşi condiţii, hemoglobina poate reacţiona *reversibil* cu CO_2, (produs de biodegradare metabolică) cu formarea *carbhemoglobinei*, care este transportată spre locul unde CO_2 poate fi înlocuit cu O_2. Funcţia

transportoare de O_2 şi CO_2 esenţială în respiraţie, încetează când hemoglobina reacţionează *ireversibil* cu CO cu formarea *carboxihemoglobinei,* nedisociabilă, care blochează funcţia hemoglobinei, producând asfixia (intoxicarea) organismului.