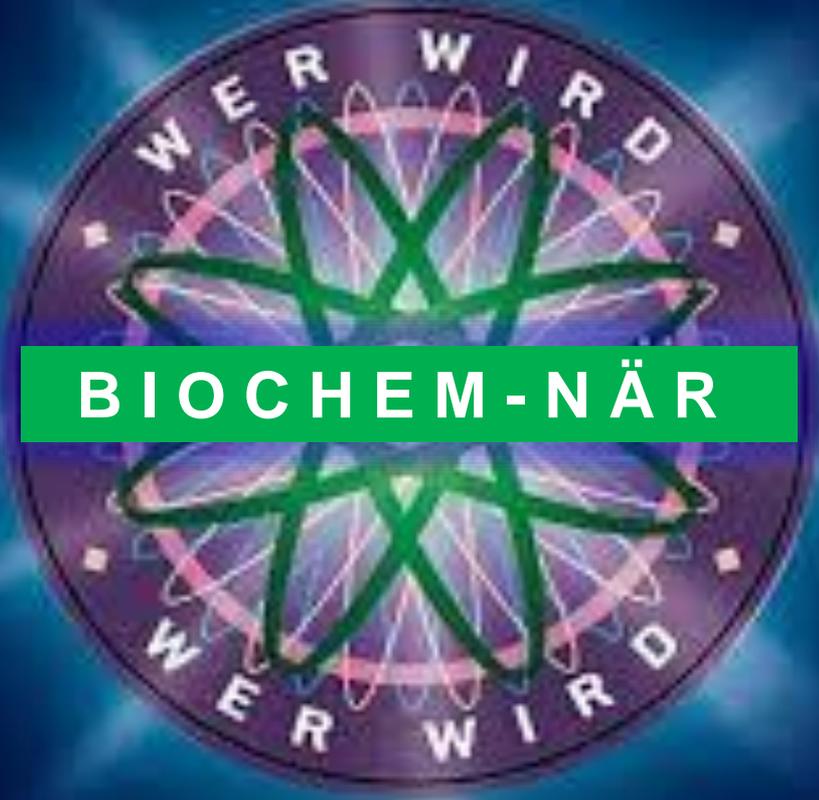


Biochemie (BA 2)

Bausteine II (Vorlesung 2)

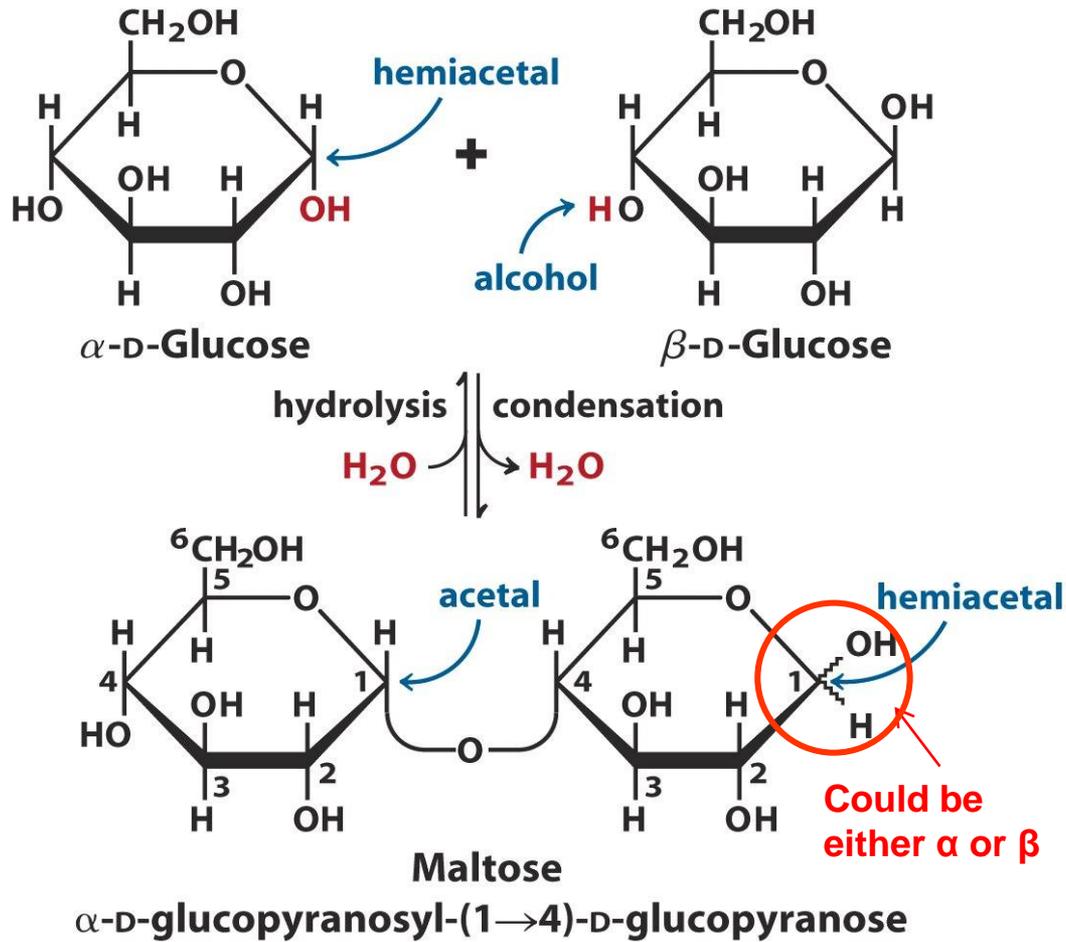


Bettina Siebers (MEB)



BIOCHEM-NÄR

Folie des Tages!



Which is the reducing end?

Wiederholung



Biomoleküle

Kohlenhydrate

Monosaccharide

Disaccharide

Polymere

Glycokonjugate

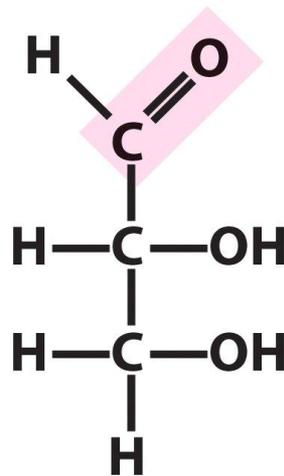


Kohlenhydrate

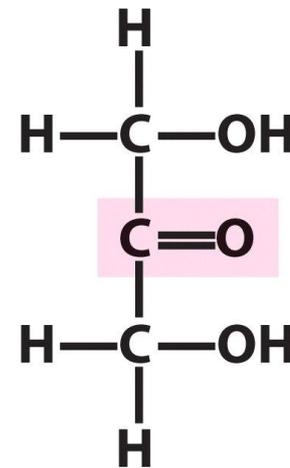
- Vorkommen & Funktion
- Name: „hydratisierter Kohlenstoff“ = Kohlenhydrat, $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- Klassifizierung nach der Anzahl der Einheiten.
- **Monosaccharide** (Kleinste Einheit C_{3-9})
- **Oligosaccharide** (2-20 Monosaccharide)
(am häufigsten Disaccharide)
- **Polysaccharide** (>20 Monosaccharide)

Kohlenhydrate

- Kleinste Monosaccharide sind **Triosen**.
- C_1 (z.B. Formaldehyde $H_2C=O$) oder C_2 mit der Summenformel $(CH_2O)_n$ werden nicht als Zucker betrachtet, da sie typische Eigenschaften nicht besitzen (süßer Geschmack, Fähigkeit zur Kristallisation)
- Glycerinaldehyd ist ein Aldehyd: **Aldose** (C_1 höchste Oxidationsstufe)
- Dihydroxyaceton ist ein Keton: **Ketose** (C_2 höchste Oxidationsstufe)



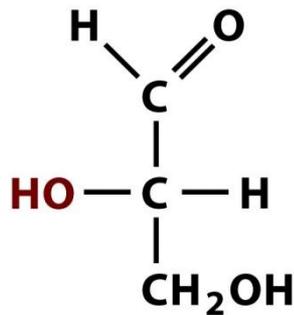
**Glyceraldehyde,
an aldotriose**



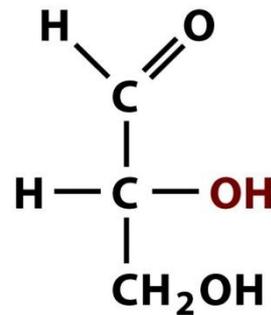
**Dihydroxyacetone,
a ketotriose**

Kohlenhydrate

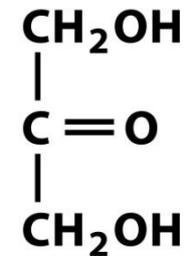
- **Fischer Projektion** von Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton.
- Die Bezeichnung **L** (für links; lat. *laevus*) und **D** (für rechts; lat. *dexter*) für Glycerinaldehyd beziehen sich auf die Konfiguration der Hydroxylgruppe am chiralen Kohlenstoff (C-2). (Bild & Spiegelbild)
- Dihydroxyaceton ist achiral.



L-Glyceraldehyde



D-Glyceraldehyde

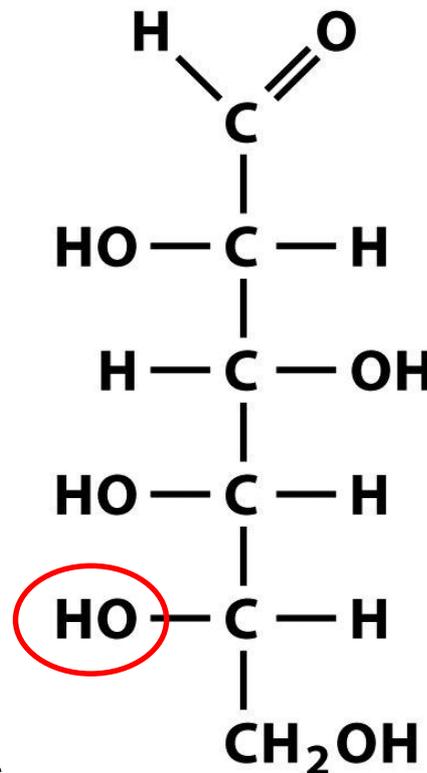


Dihydroxyacetone

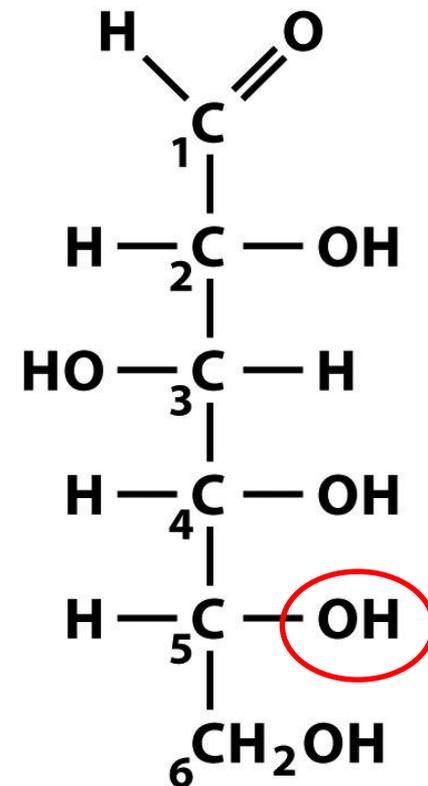
Stereoisomere/Enantiomere

- Ein Molekül mit n chiralen Zentren kann 2^n Stereoisomere bilden
- Hexosen: $2^4 = 16$ Stereoisomere (8D; 8L)
- Das C-Atom des **chiralen Zentrums**, das am **weitesten vom Carbonyl C-Atom entfernt** ist entscheidet! (OH Gruppe in der Projektionsformel rechts (D-Isomer) und links (L-Isomer)).

Mirror plane



L-Glucose



D-Glucose

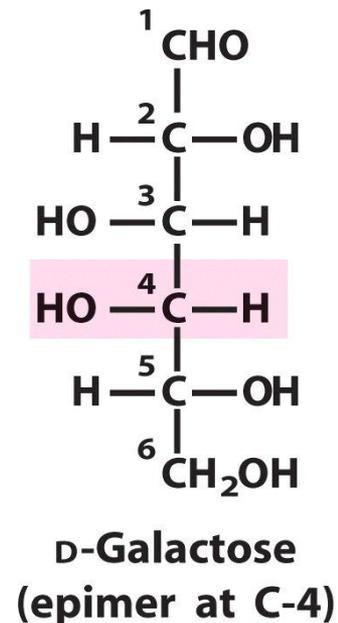
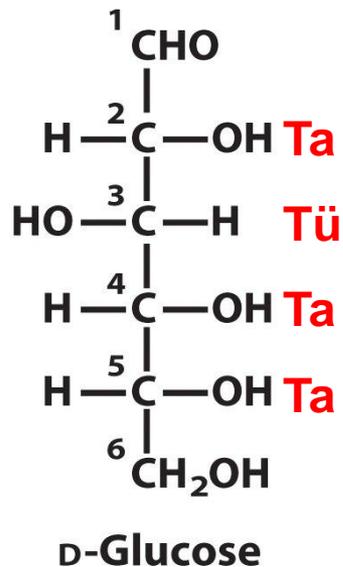
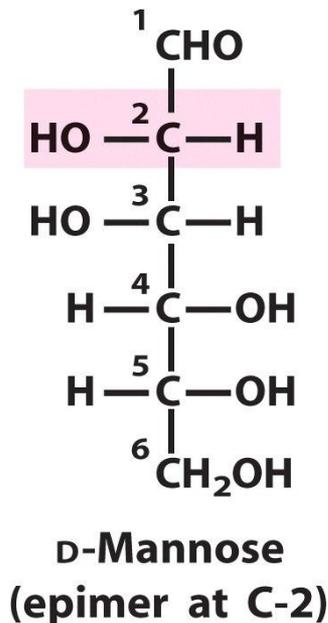
Diastereomere & Epimere

➤ Diastereomere

- Nicht wie Bild und Spiegelbild, d.h. keine Enantiomere
(z.B. D-Glucose & D-Mannose, D-Glucose & D-Galactose)

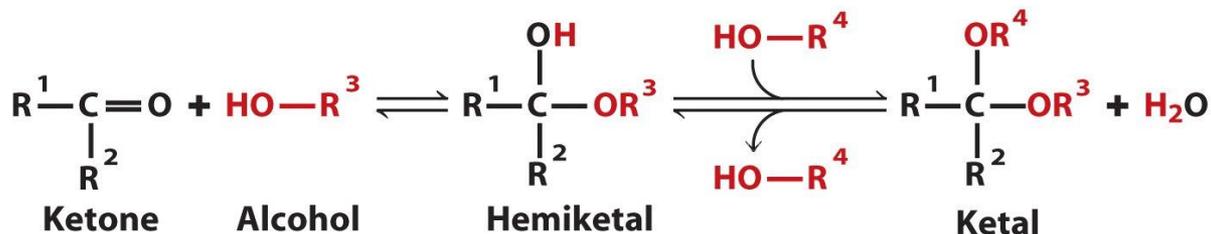
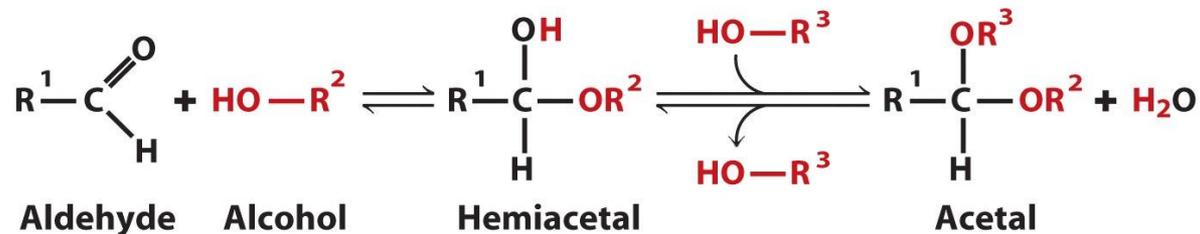
➤ Epimere

- Unterscheiden sich nur in ihrer **Konfiguration an einem Stereozentrum**
(z.B. D-Glucose & D-Mannose, nicht D-Mannose & D-Galactose)



Cyclische Strukturen

- Bildung von **Hemiacetalen** und **Hemiketalen**
 - Aldehyd und Keton Kohlenstoffe sind **Elektrophile**
 - Alkohol Sauerstoffatome sind **Nukleophile**
- **Aldehyde oder Ketone reagieren mit Alkoholen** unter Bildung von Hemiacetalen oder Hemiketalen und dabei entsteht ein **neues chirales Zentrum am Carbonyl-Kohlenstoff**.
- Substitution eines **zweiten Alkohol Moleküls** bildet ein **Acetal** oder **Ketal**.
- Wenn der **zweite Alkohol Teil eines anderen Zucker Moleküls** ist entsteht eine **glycosidische Bindung**.



Cyclisierung von D-Ribose

- Kann entweder einen **fünf-gliedrigen Furanose Ring** oder einen **sechs-gliedrigen Pyranose Ring** bilden
- Reaktion: Bildung eines Hemiacetals über die Aldehydgruppe
- Cyclisierung der D-Ribose unter Bildung von **α - und β -D-Ribopyranose** und **α - and β -D-Ribofuranose**.

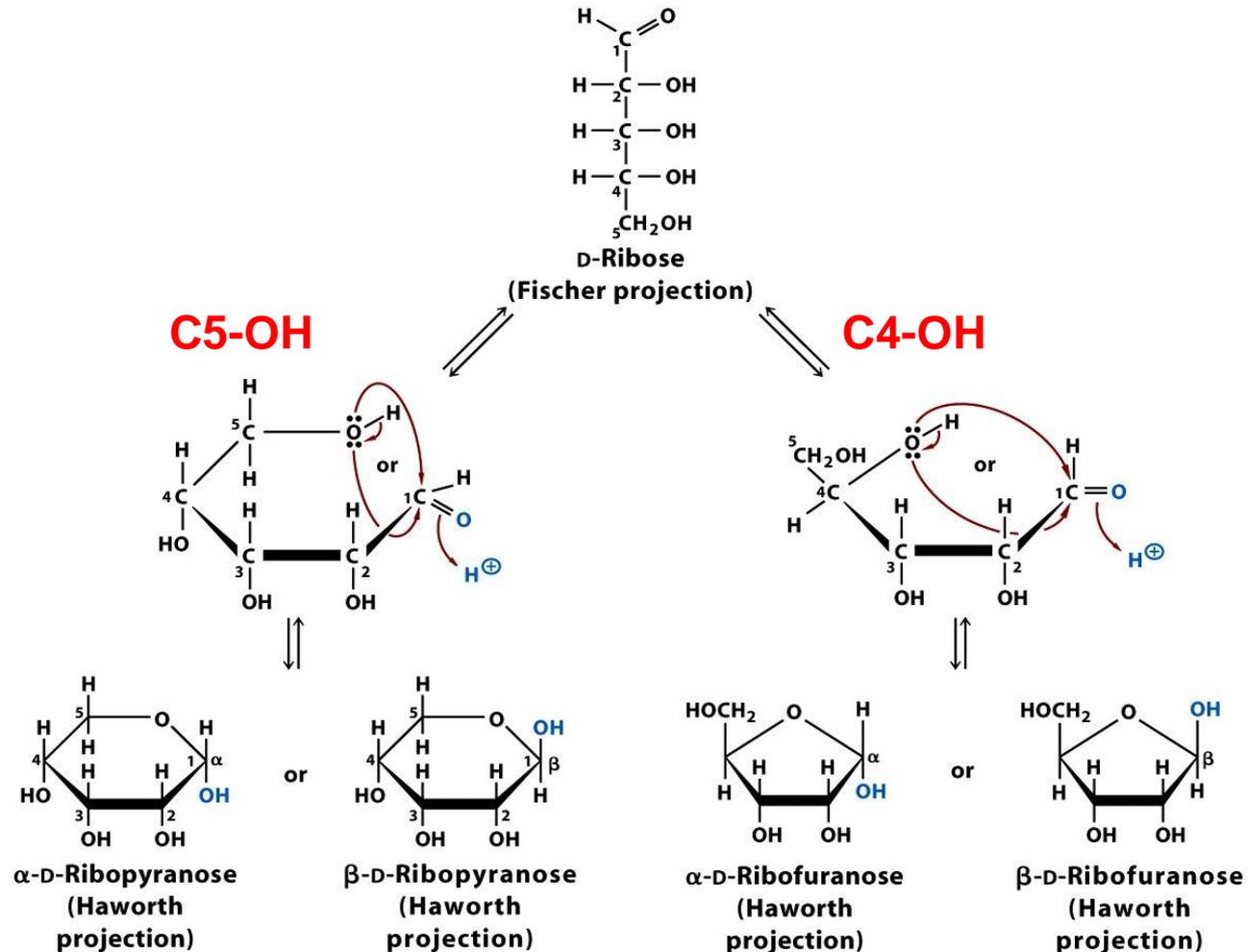
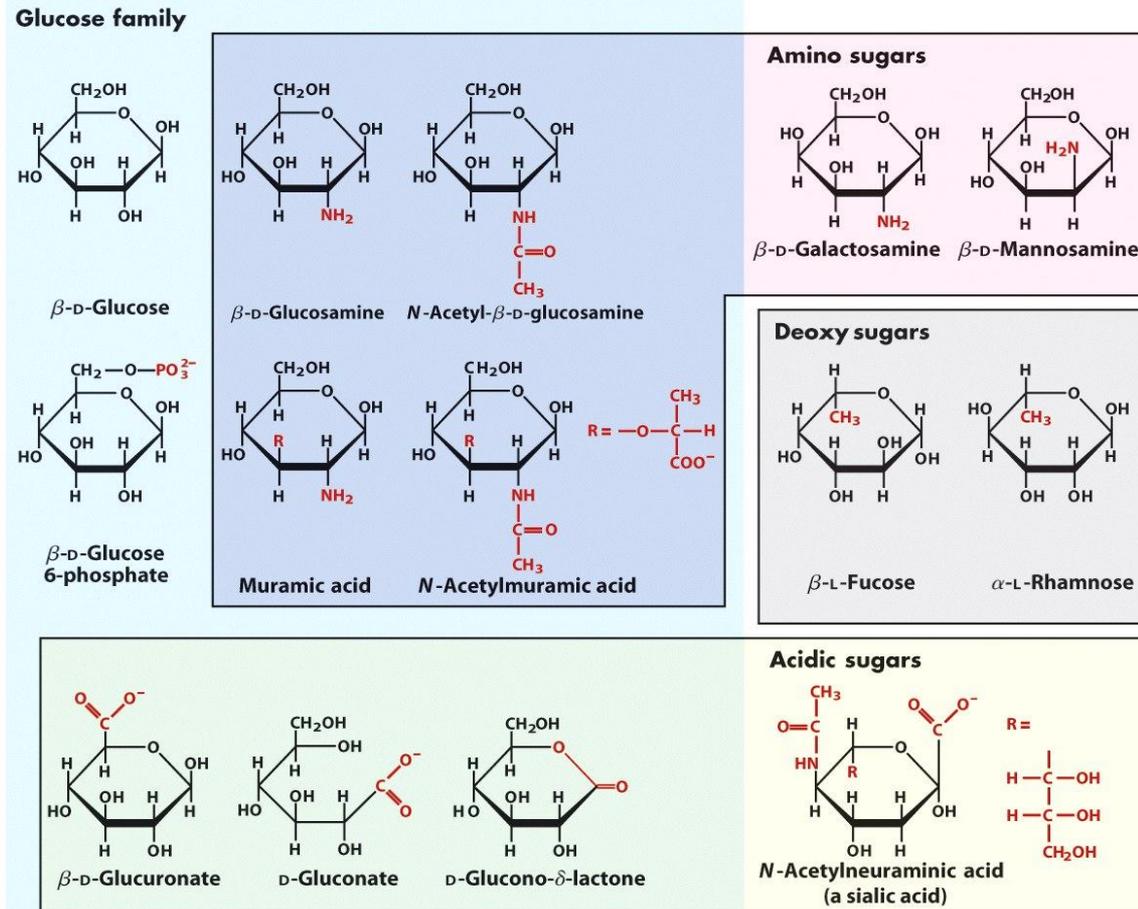


Figure 8-9 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Hexose/Zuckerderivate

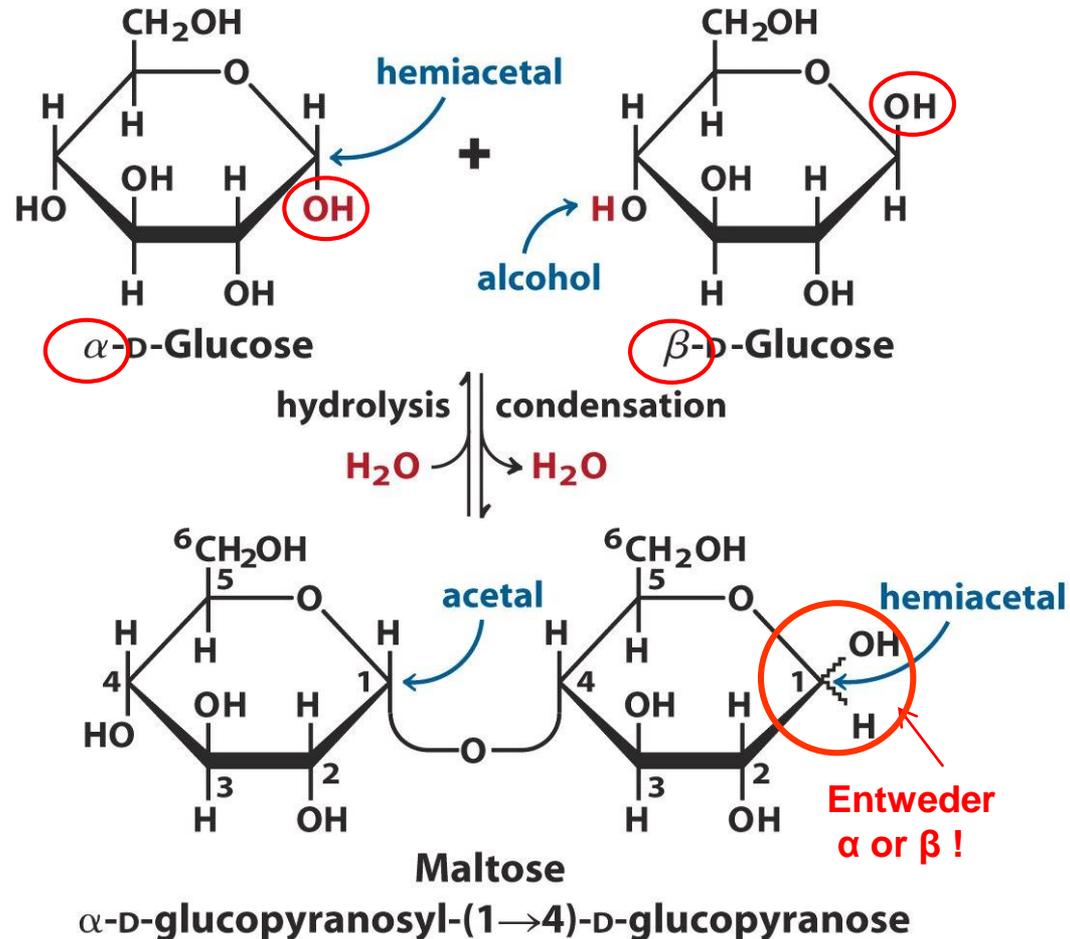
➤ Hydroxylgruppen in der Ausgangsverbindung sind durch andere Substituenten ersetzt. Aminogruppe (z.B. Glucosamin)

- Aminogruppe kondensiert mit Essigsäure (N-Acetylglucosamin)
- Milchsäure verbunden mit C-4 Atom N-Acetylmuraminsäure
- Substitution einer Hydroxylgruppe durch Hydrogen (z.B. Fucose)
- Oxidation einer Aldehydgruppe zur Aldonsäure (z.B. Gluconsäure)
- C-6 Oxidation Uronsäure (z.B. Glucuronsäure)
- Sialinsäure C-9 Zucker



Die glycosidische Bindung

- Das **reduzierende Ende** eines Zuckers ist das **C-Atom, welches im Gleichgewicht mit der offenkettigen Aldehyd- oder Ketoform ist.**
- Wenn die Bindung von Monomeren über dieses C-Atom erfolgt wird die freie Hydroxylgruppe der Pyranose oder Furanose durch die OH-Gruppe eines anderen Zuckers ersetzt, ein „Voll“-**Acetal** entsteht.
- Dies verhindert die Öffnung der Kette zur Aldehyd- oder Keto-Form und der modifizierte Rest wird **nicht-reduzierend.**
- Da **Mutarotation** die α and β Form des Hemiacetals ineinander überführen kann werden diese oft als „wellenartige“ Linien dargestellt um zu zeigen, dass es sich entweder um die α oder β Form handeln kann.



Welches ist das reduzierende Ende?

??? Frage

➤ Wie speichern wir Energie?

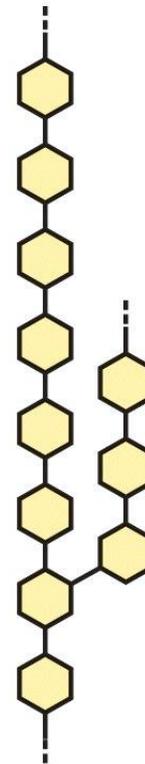


Homo- und Heteropolysaccharide

- Polysaccharide oder Glycane
- Dienen als Speicher/Energie-reserve oder als Struktur Komponenten (z.B. Zellwand, tierische Exoskelett)

Homopolysaccharides

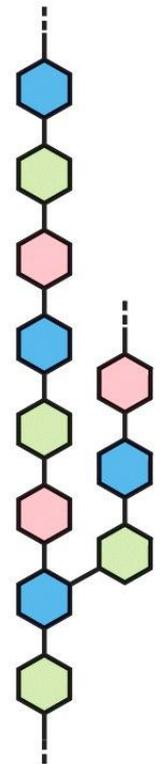
Unbranched Branched



Heteropolysaccharides

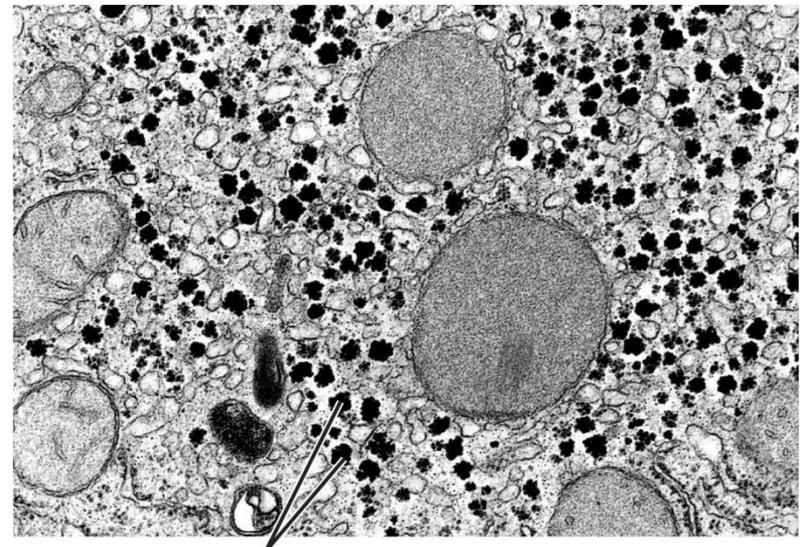
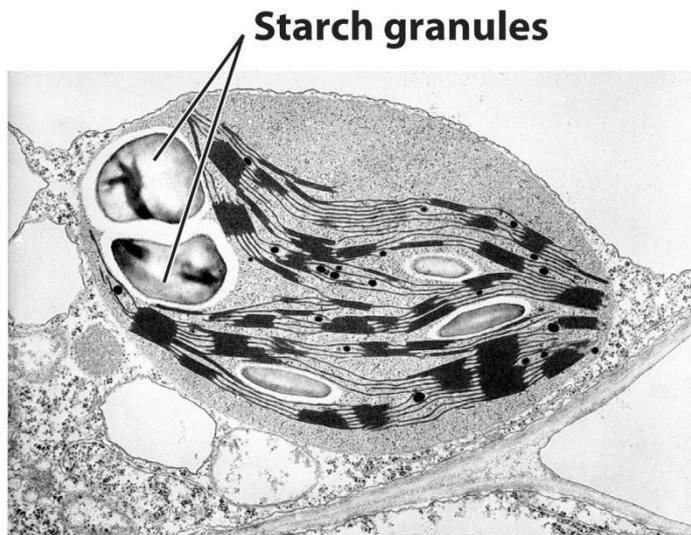
Two monomer types, unbranched

Multiple monomer types, branched



Speicher Verbindungen

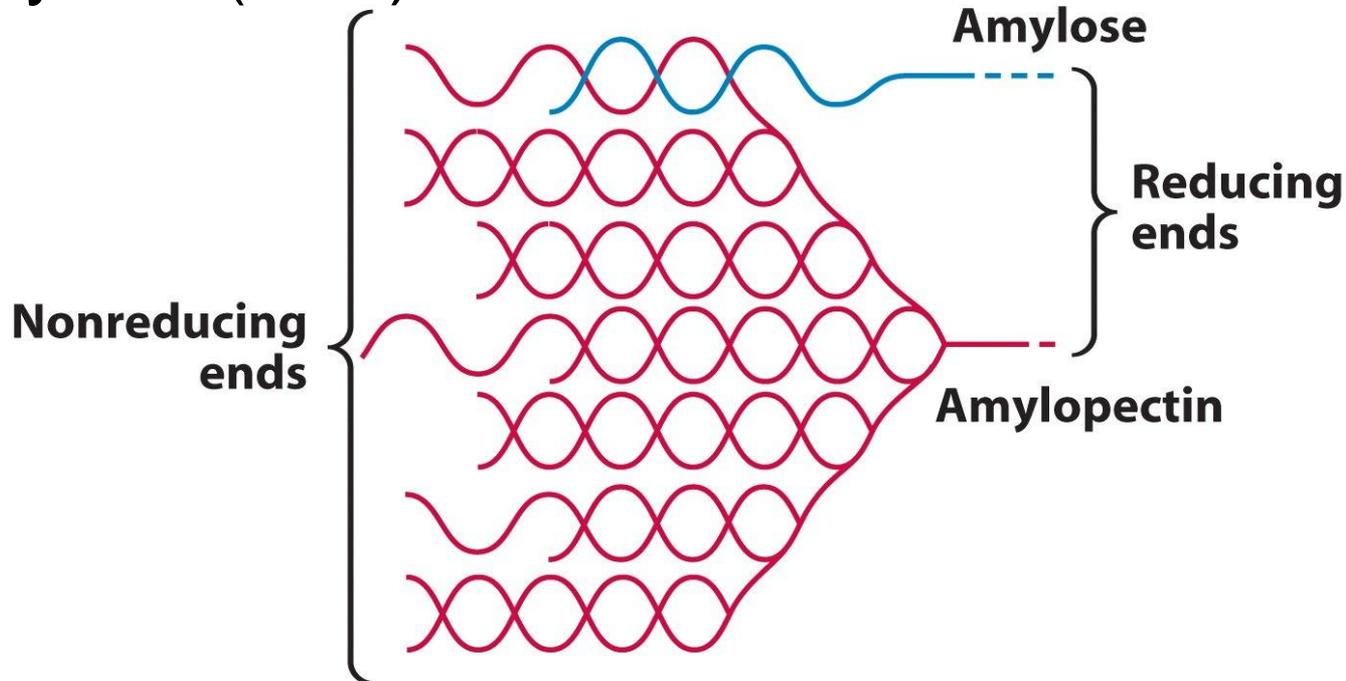
- Stärke (Pflanzen)
- Glycogen (Tiere, Bakterien)
- Beide bilden intrazelluläre Kluster oder Granula und sind stark hydratisiert (exponierte -OH Gruppen)



Glycogen granules

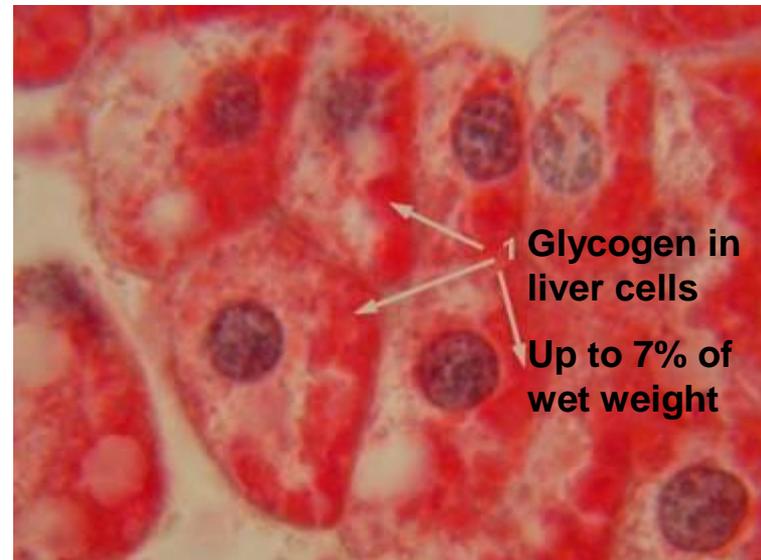
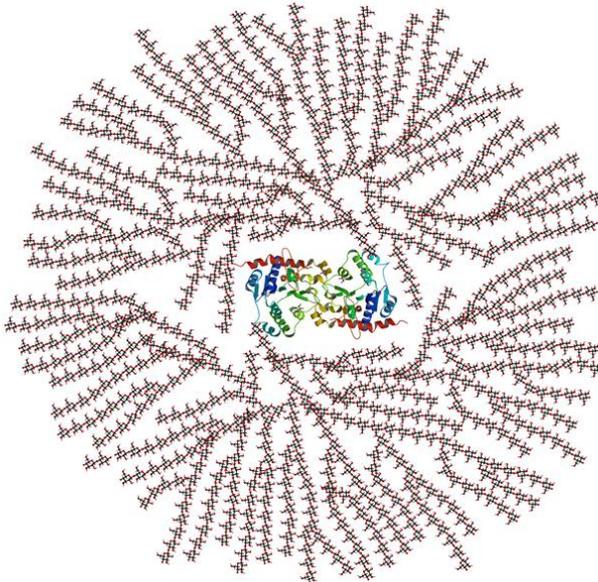
Stärke

- Cluster aus **Amylose** und **Amylopectin** (Stärke Granula)
- Ketten aus Amylopectin (rot) bilden doppelhelikale Strukturen miteinander oder mit Amylose (blau).



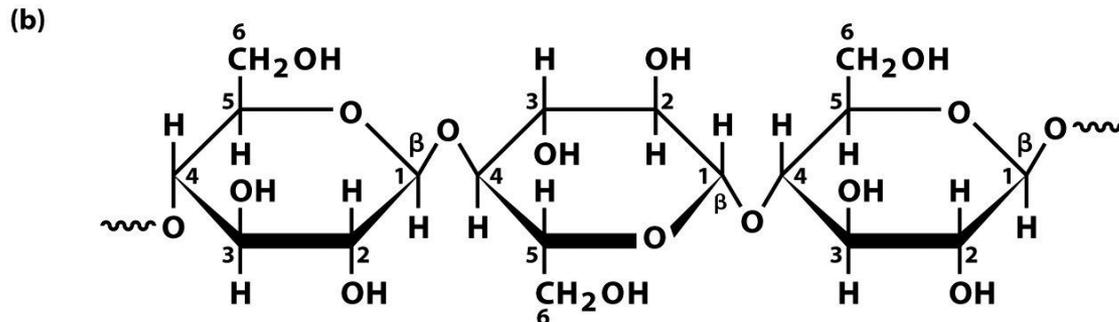
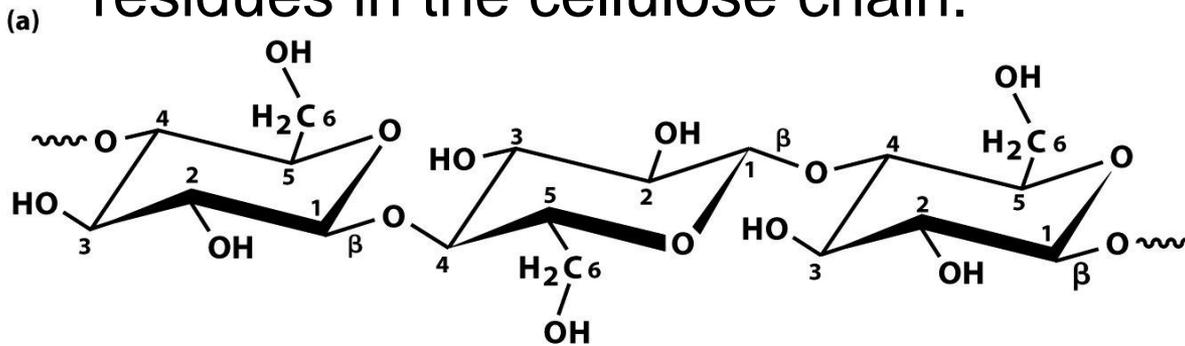
Glycogen

- Glycogen has the same basic structure as amylopectin ($\alpha(1\rightarrow4)$, side chains $\alpha(1\rightarrow6)$), but has **more branching** than amylopectin (every 8-12 residues).
- Up to 50,000 molecules
- Central protein glycogenin



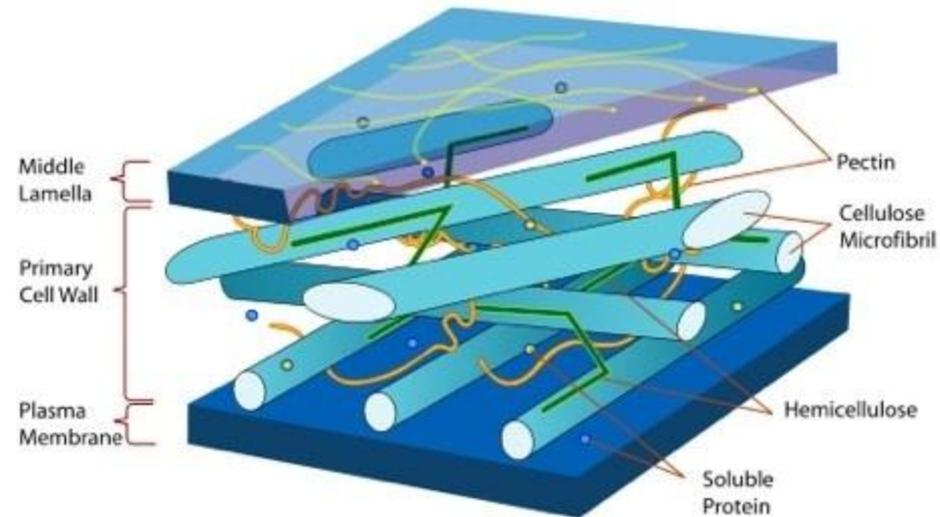
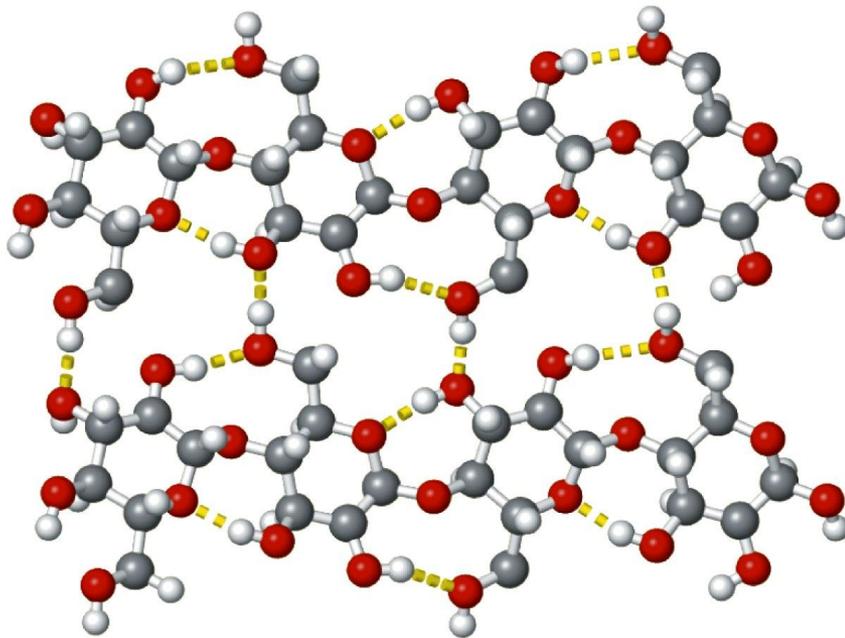
Cellulose

- Cellulose is the most abundant biopolymer on earth
- Linear, unbranched homopolysaccharide (**β 1→4 linkage**)
- 10,000-15,000 **glucose units**
- Note the **alternating orientation** of successive glucose residues in the cellulose chain.



Cellulose

- Cellulose fibrils. Intra- and interchain hydrogen bonding gives cellulose its strength and rigidity.

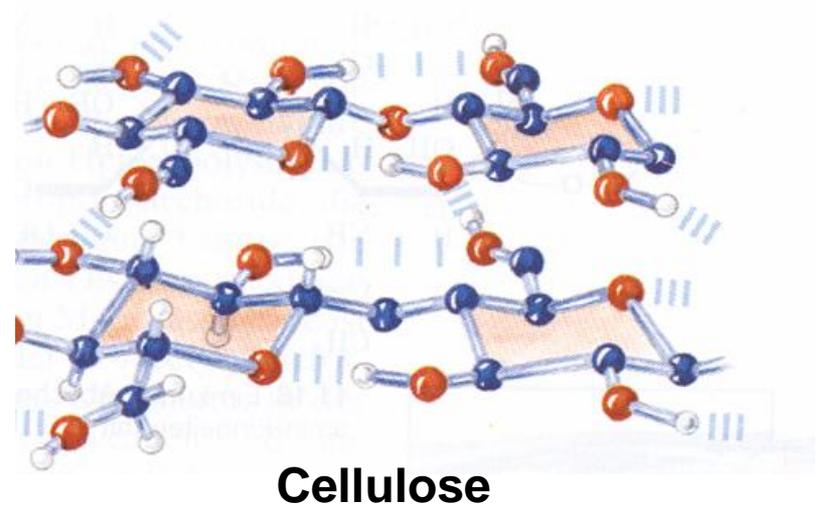
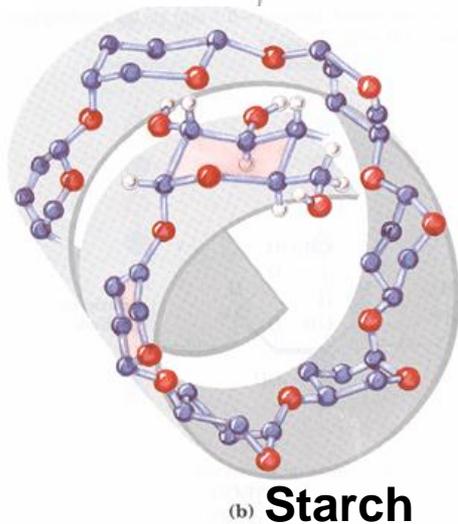
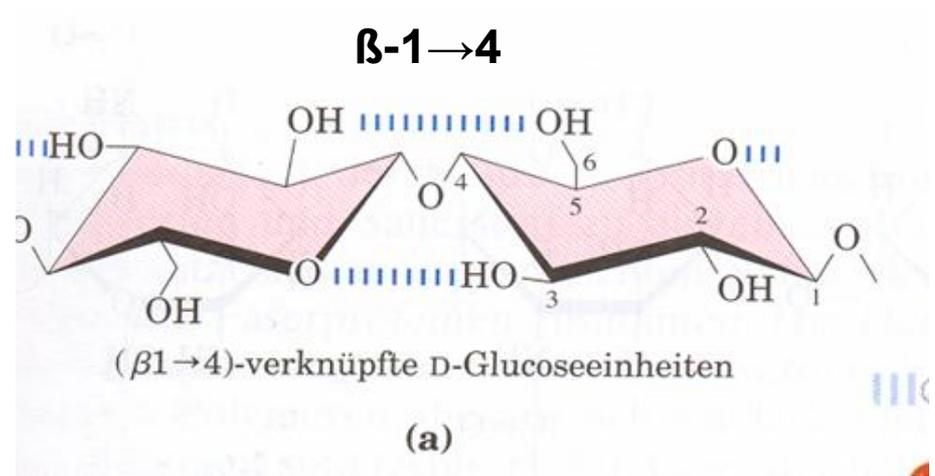
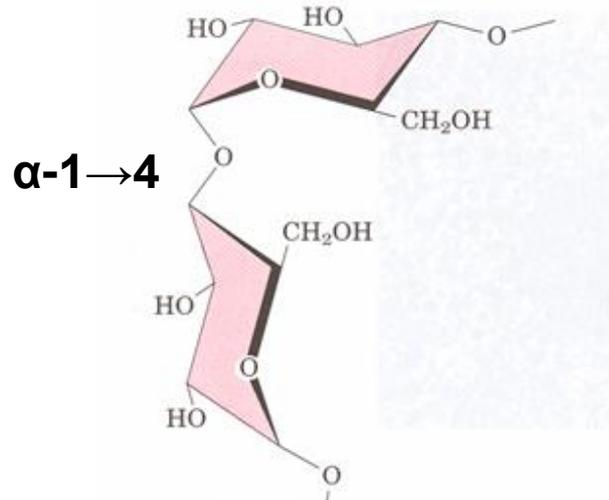


Cellulose Degradation

- **Cellulase** breaks $\beta 1 \rightarrow 4$ glycosidic bonds.
- Wood fungi
- Bacteria
- Vertebrates, only ruminants

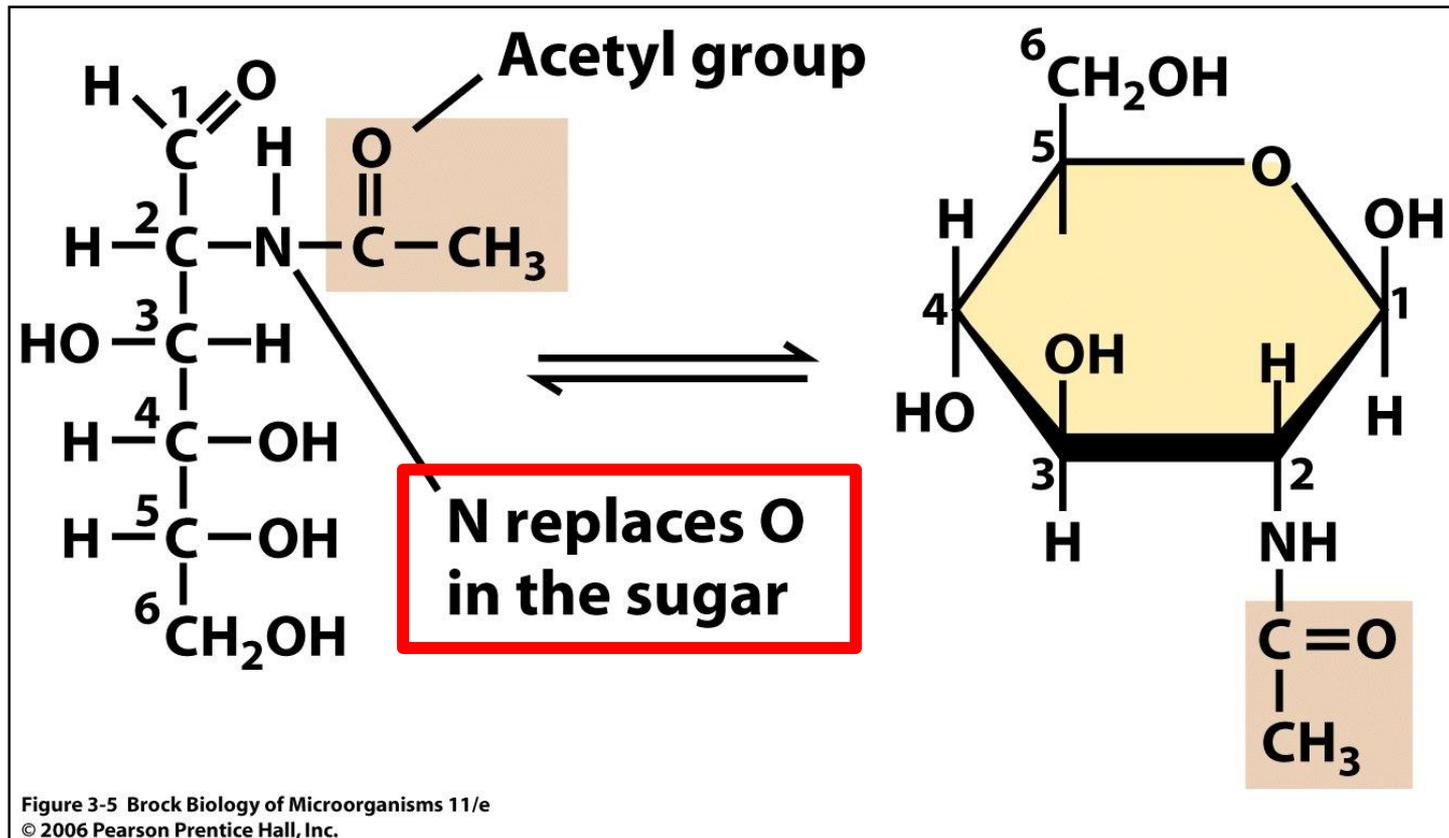


Influence of Binding Form on Secondary Structure



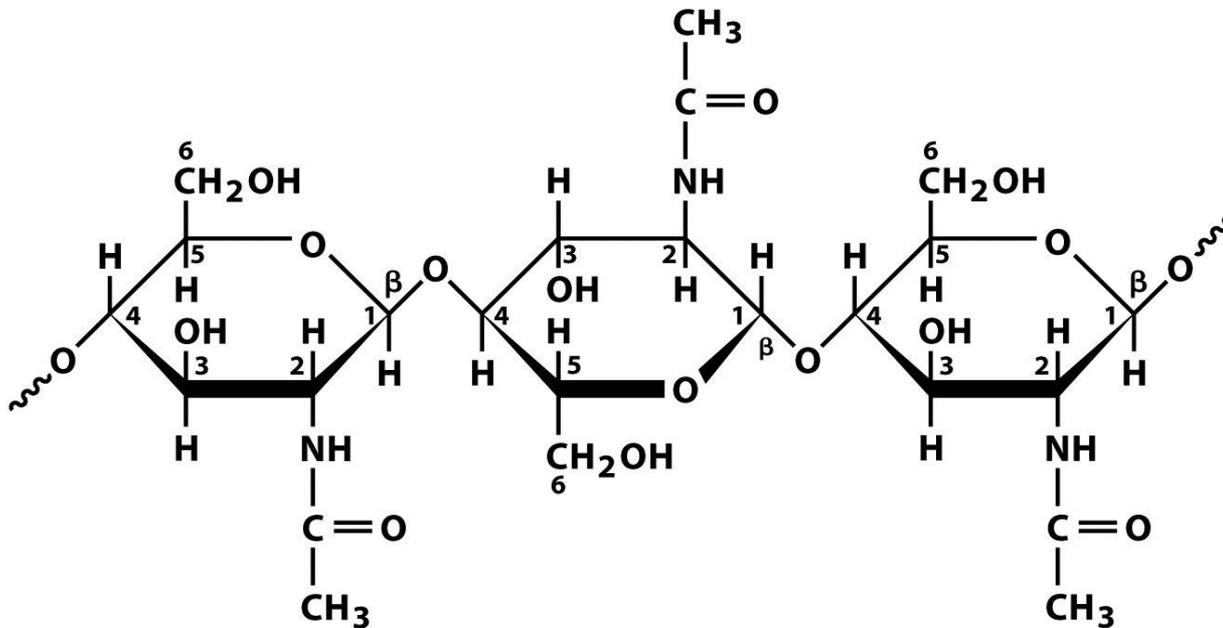
N-acetylglucosamine

- N-acetylglucosamine, a sugar derivative, basic building block for **chitin** and **murein**.



Chitin

- Second most abundant polymer on earth.
- **Hard exoskeleton** of arthropods (e.g. insects, crabs, lobsters)
- The linear homoglycan chitin consists of repeating units of **β -(1 \rightarrow 4)-linked GlcNAc** residues.
- Each residue is **rotated 180 degrees** relative to its neighbors.



??? Frage

➤ Wie speichern wir Energie?

- Glycogen: Die Glycogensynthese findet bei einem Überangebot an Kohlenhydraten in Leber und Muskelzellen statt (Massenanteil in der Leber bis 20%).



Lernziel 3

- Glycosidische Bindung (Acetal, Ketal)
- Disaccharide
(Saccharose, Lactose, Trehalose)
- Polymere
 - Speicherpolymere (Glycogen, Stärke)
 - Strukturpolymere (Cellulose, Chitin)

Glycokonjugate

- Proteoglycane
- Peptidoglycane
- Glycoproteine
- Glycolipide

Glycokonjugate

- Polysaccharide und Oligosaccharide dienen auch als **Informationsträger**
- Einige ermöglichen **Kommunikation** zwischen den Zellen und ihrer extrazellulären Umgebung.
 - Markierung für Transport und Lokalisation (z.B. Organellen)
 - Markierung für den Abbau (fehlgefaltete Proteine)
 - Erkennungsstellen für extrazelluläre Moleküle (z.B. Wachstumsfaktoren) oder Parasiten (z.B. Bakterien oder Viren)
- Eukaryontische Zellen (Glycocalyx)
 - Zell-Zell Erkennung und Anheftung
 - Zellwanderung
 - Blutgerinnung
 - Immunantwort
 - Wundheilung usw.

Extracelluläre Matrix (ECM)

- Material außerhalb der Zelle
- Stärke, Elastizität, und physikalische Barriere in Geweben
- Hauptkomponenten:
 - Proteoglycan Aggregate
 - Kollagen Fasern
 - Elastin (ein faserförmiges Protein)
- ECM ist eine Barriere für Tumorzellen die versuchen in ein neues Gewebe einzudringen
 - Einige Tumorzellen sekretieren Heparinase, die die ECM abbaut

Proteoglycane

➤ Proteoglycan Aggregate der **extrazellulären Matrix**

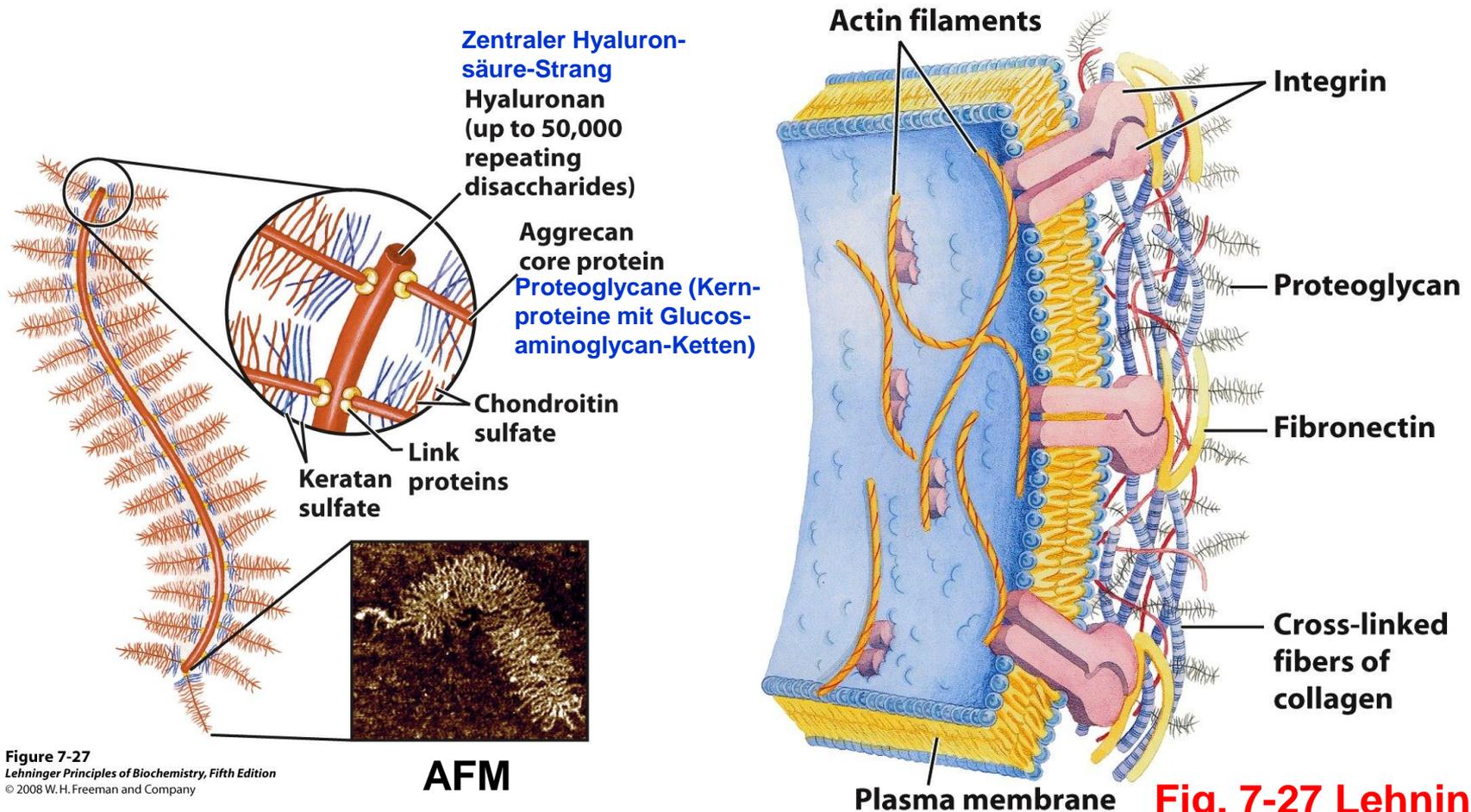


Figure 7-27
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Hyaluronan

- **Hyaluronic acid** (glucosaminoglycan)
- Alternating residues of **D-glucuronic acid** (GlcUA) and **N-acetylglucosamine** (50,000 repeats); **β -(1 \rightarrow 3)** linkage



**Kosmetik
„Anti-aging“**

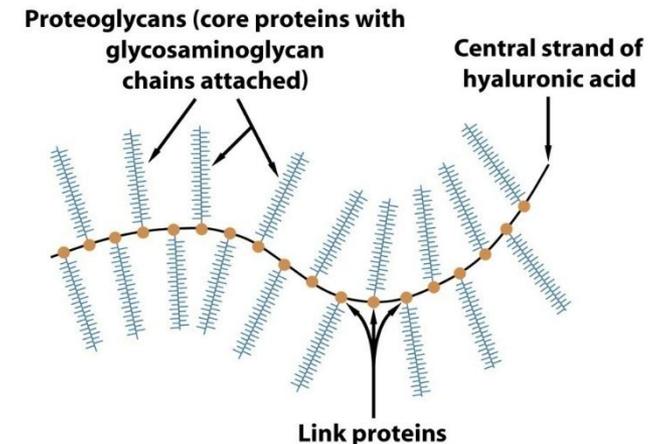
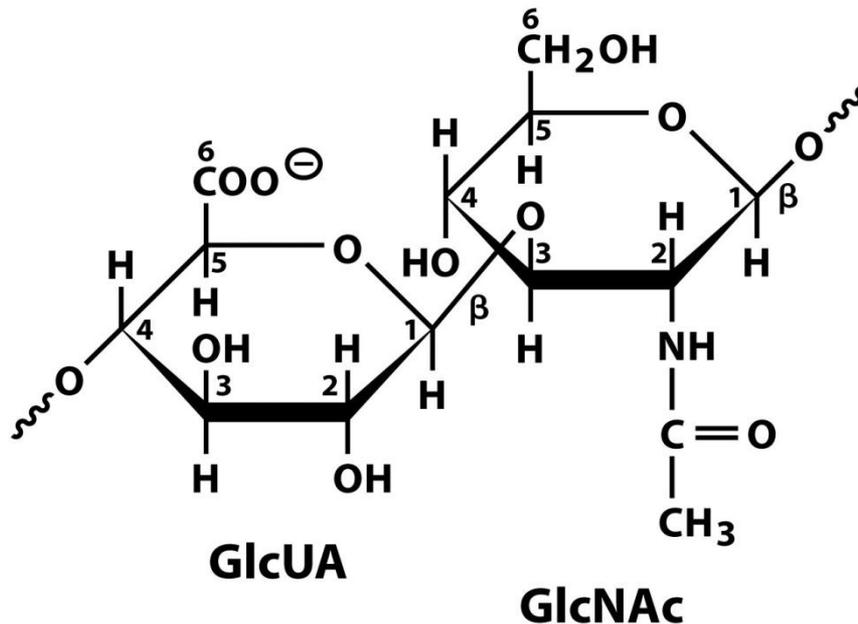


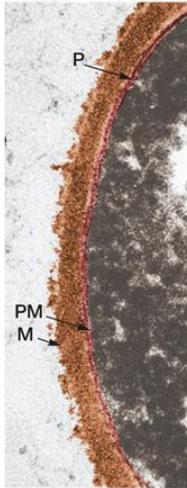
Figure 8-29 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Proteoglycan aggregate of cartilage. “Bottle brush”

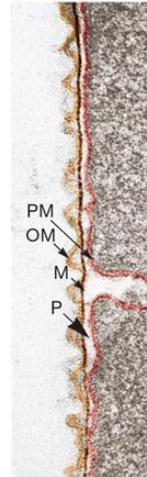
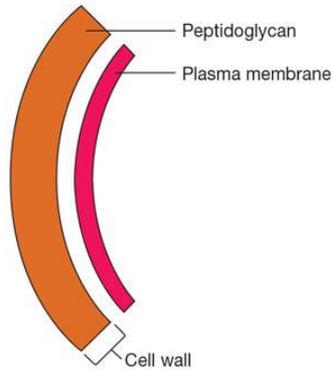
Repeating disaccharide of hyaluronic acid

Zellwand der Bakterien

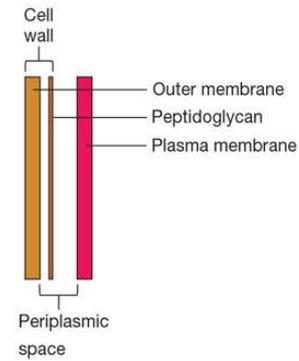
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



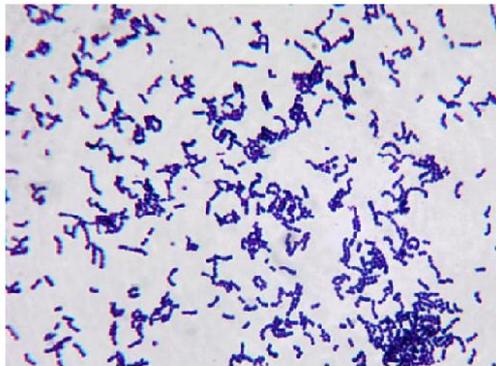
The typical Gram-positive cell envelope



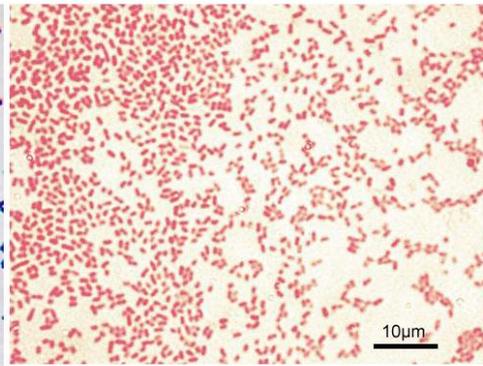
The typical Gram-negative cell envelope



© T.J. Beveridge/Biological Photo Service



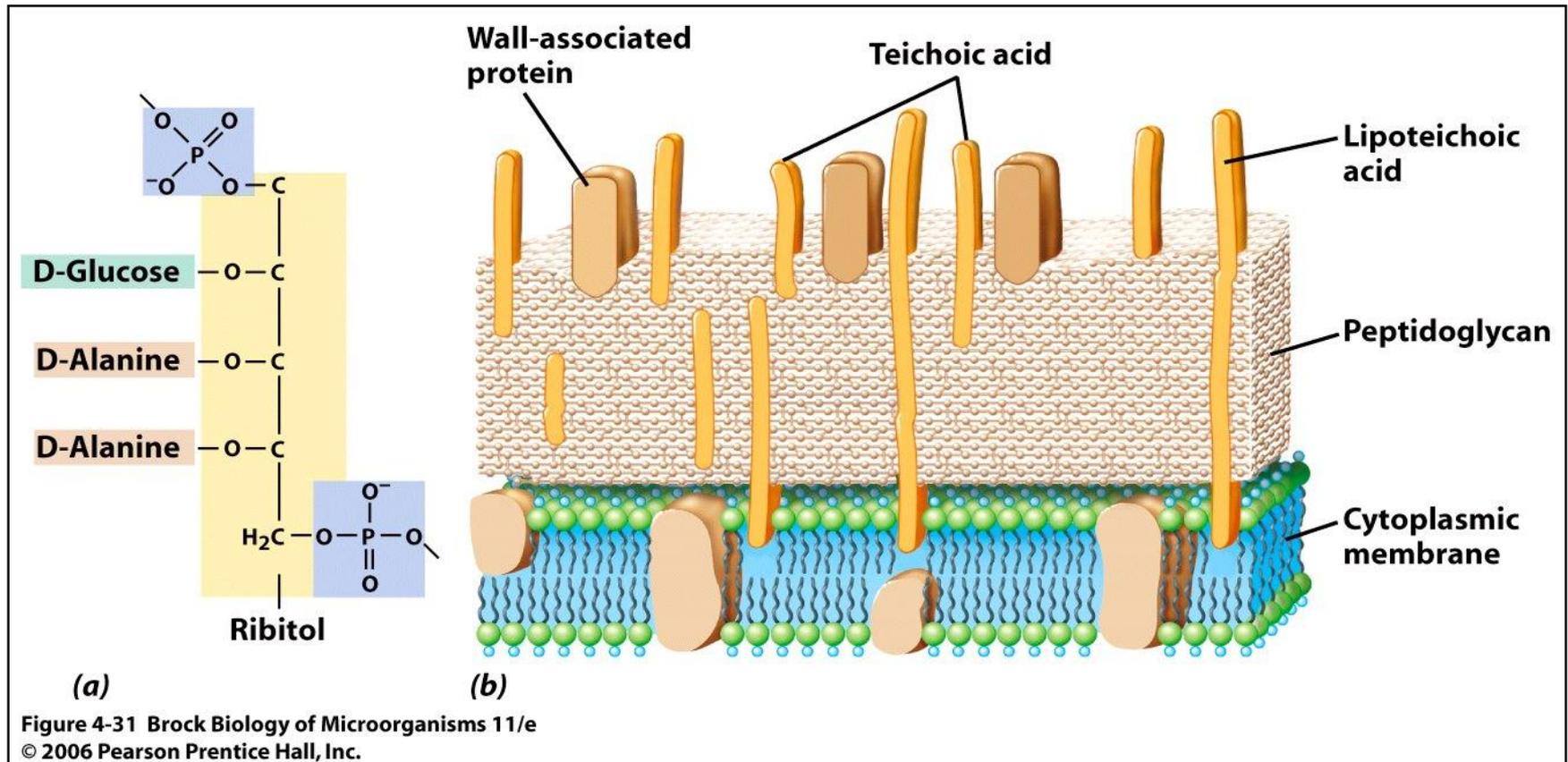
Gram Positive Bacteria



Gram Negative Bacteria

Peptidoglycan Murein (Bacteria)

➤ Gram positive Zellwand



Murein: Zellwand (Bacteria)

➤ Gram negative Zellwand

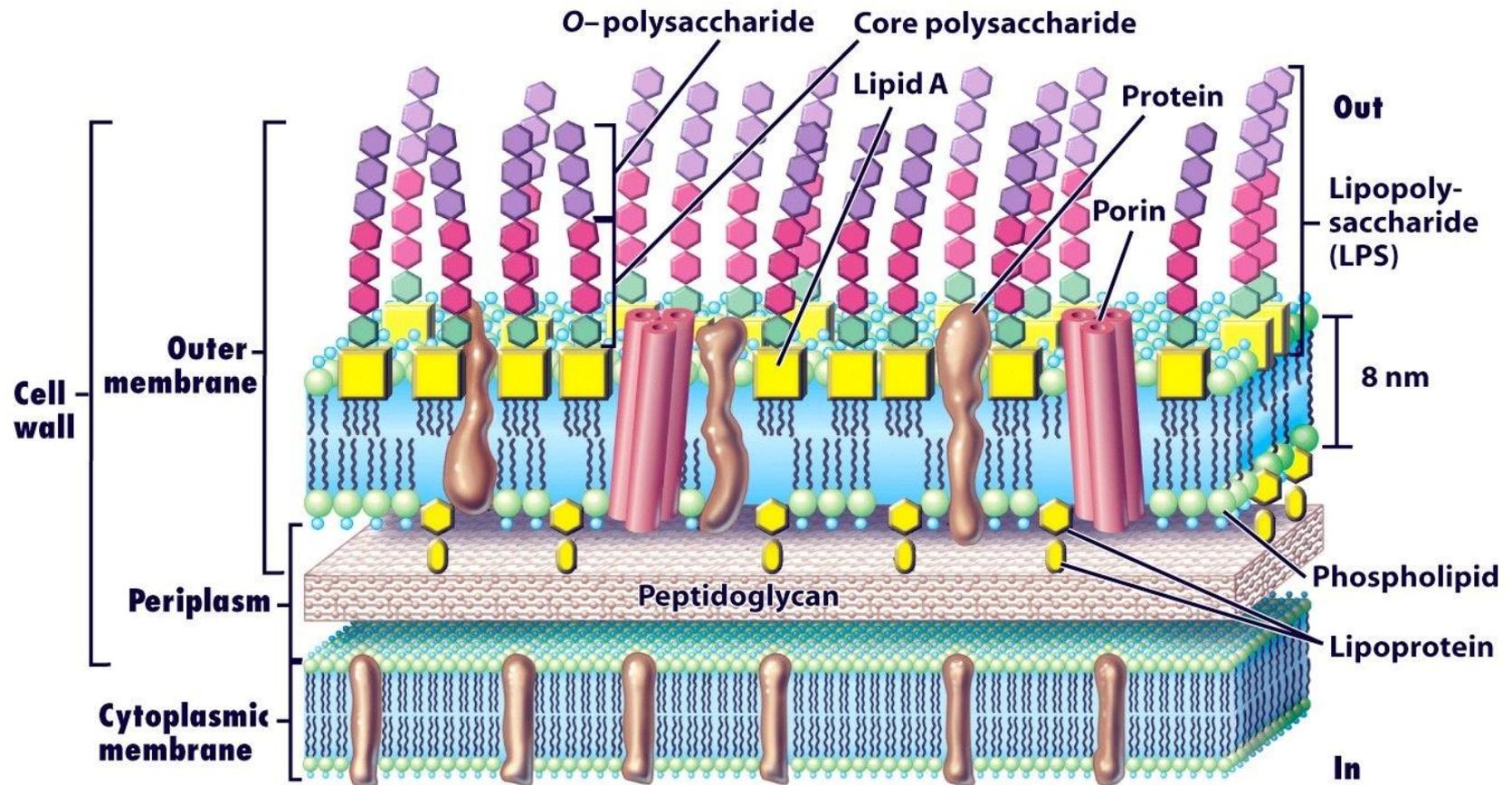
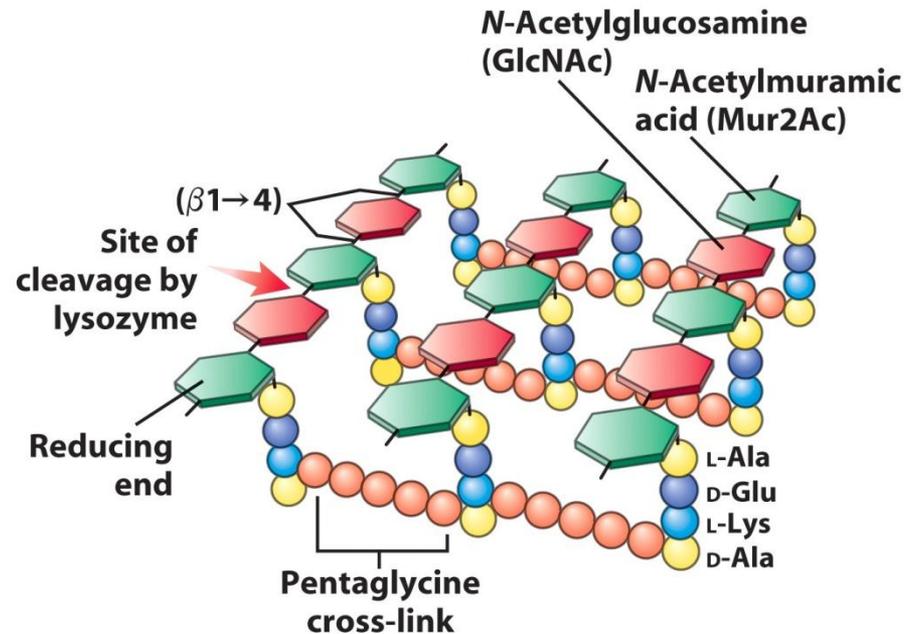


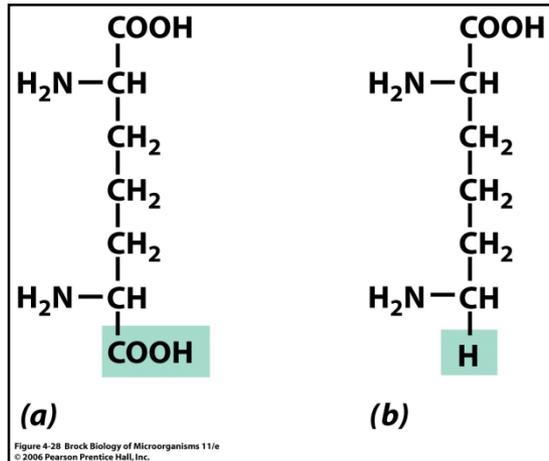
Figure 4-35a Brock Biology of Microorganisms 11/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Peptidoglucon Murein

- Murein: Zellwand (Bacteria)
- Struktur der Polysaccharide in der bakteriellen Zellwand
Peptidoglycan.
- Das Glycan ist ein Polymer aus alternierenden **GlcNAc** and **N-acetylmuramin-säure** (MurNAc, D-Lactat (Milchsäure) verbunden mit dem C-3 Atom von GlcNAc über eine Etherbrücke) Resten.
- Alternierende **Peptidkette aus D- und L-Aminosäuren**
- Verknüpfung der Aminogruppe von L-Alanin über **Amidbindung** mit der Lactylcarboxylgruppe eines MurNAc Restes

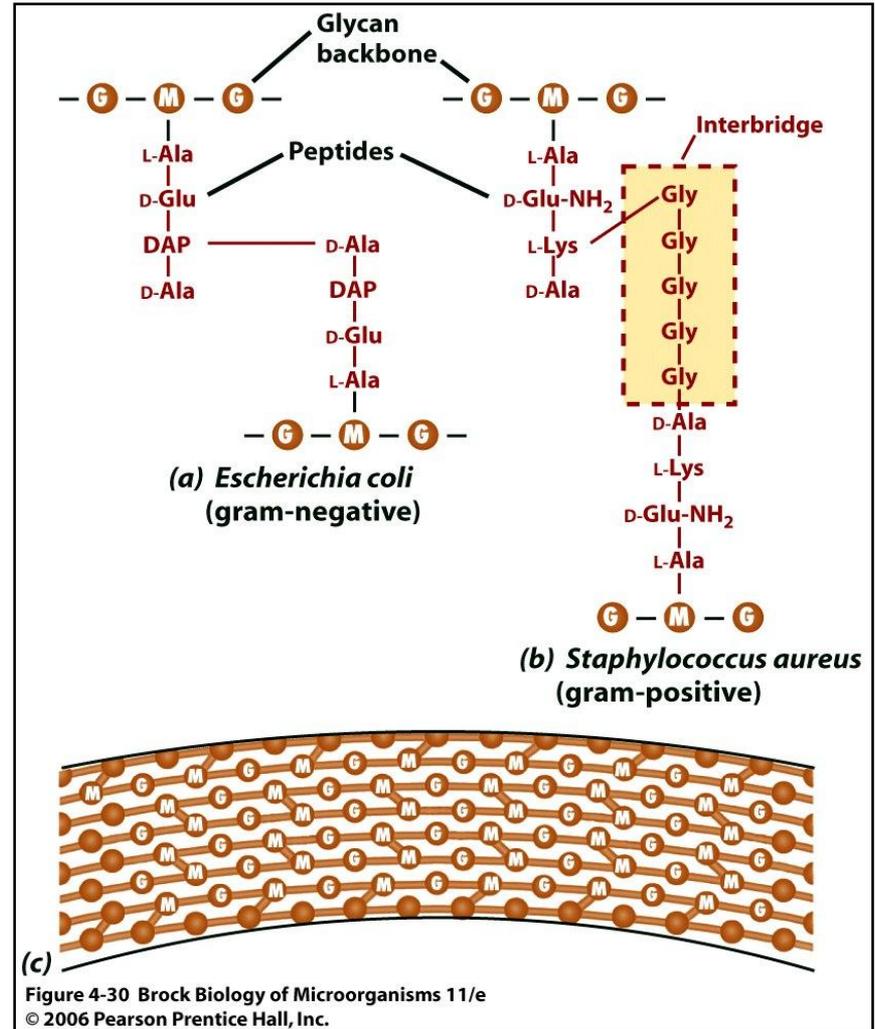
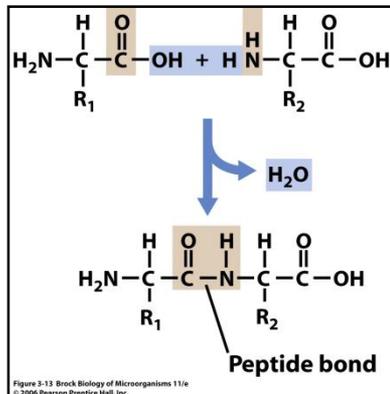


Murein: Zellwand (Bacteria)



(a) Diaminopimelinsäure

(b) Lysin



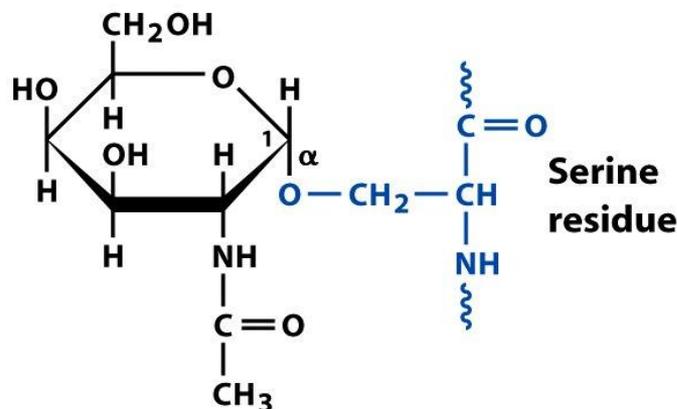
(c)

Figure 4-30 Brock Biology of Microorganisms 11/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

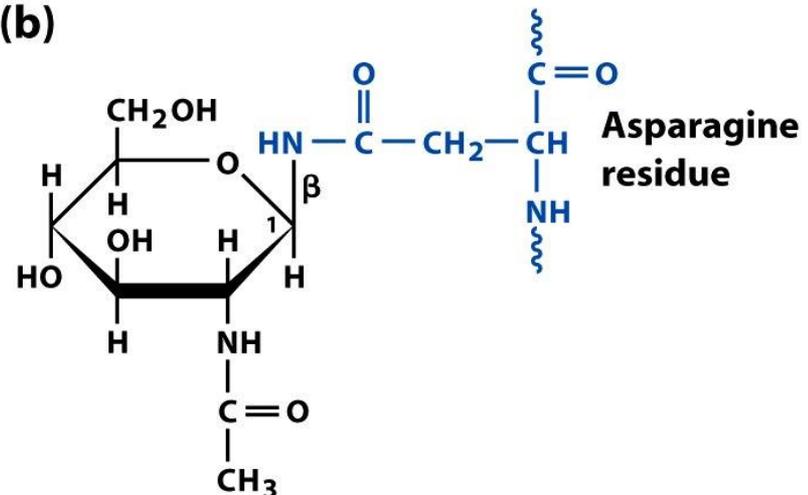
Glycoproteine (Glycolysierte Proteine)

- Vielfältige Gruppe von Proteinen, z.B. Enzyme, Hormone, Strukturproteine und Transportproteine.
- O-glycosidische und N-glycosidische Bindungen.
- (a) **N-Acetylgalactosamin–Serin**-Verknüpfung, stellt die überwiegende **O-glycosidic Bindung** in Glycoproteinen dar.
- (b) **N-Acetylglucosamin–Asparagin**-Verknüpfung ist charakteristisch für **N-gekoppelte** Oligosaccharide in Glycoproteinen.
- Die O-glycosidischen Verknüpfungen sind α - und die N-glycosidischen sind β -glycosidisch verknüpft.

(a)



(b)



Glycolipide (Glycolysierte Lipide)

➤ Glycolipide

- Bakteriellies Lipopolysaccharide (Gram negative, Äußere Membran)

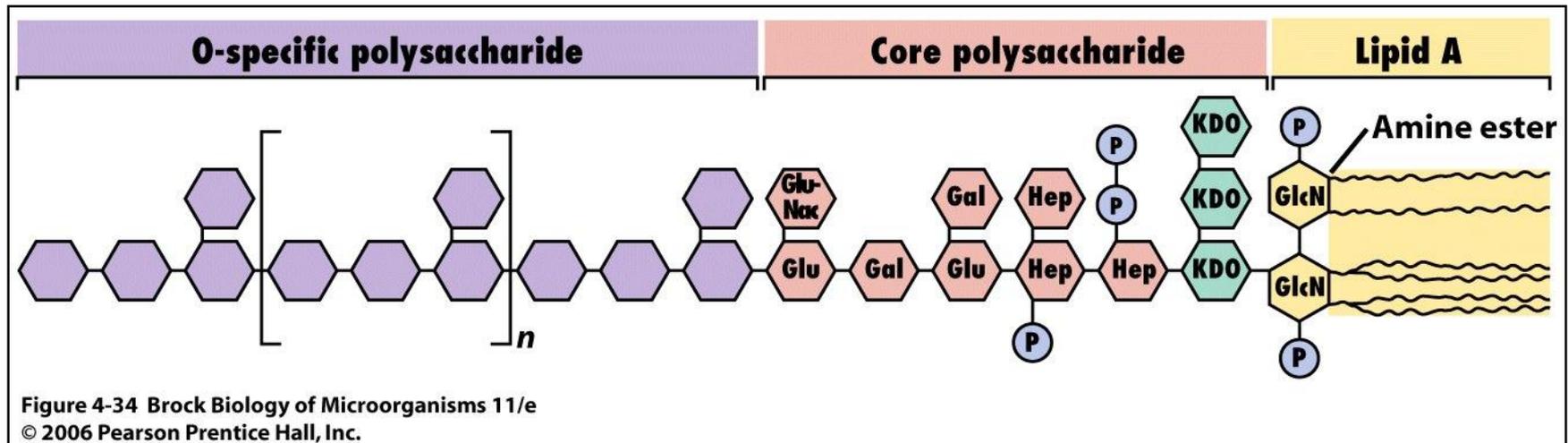


TABLE 7-2 Structures and Roles of Some Polysaccharides

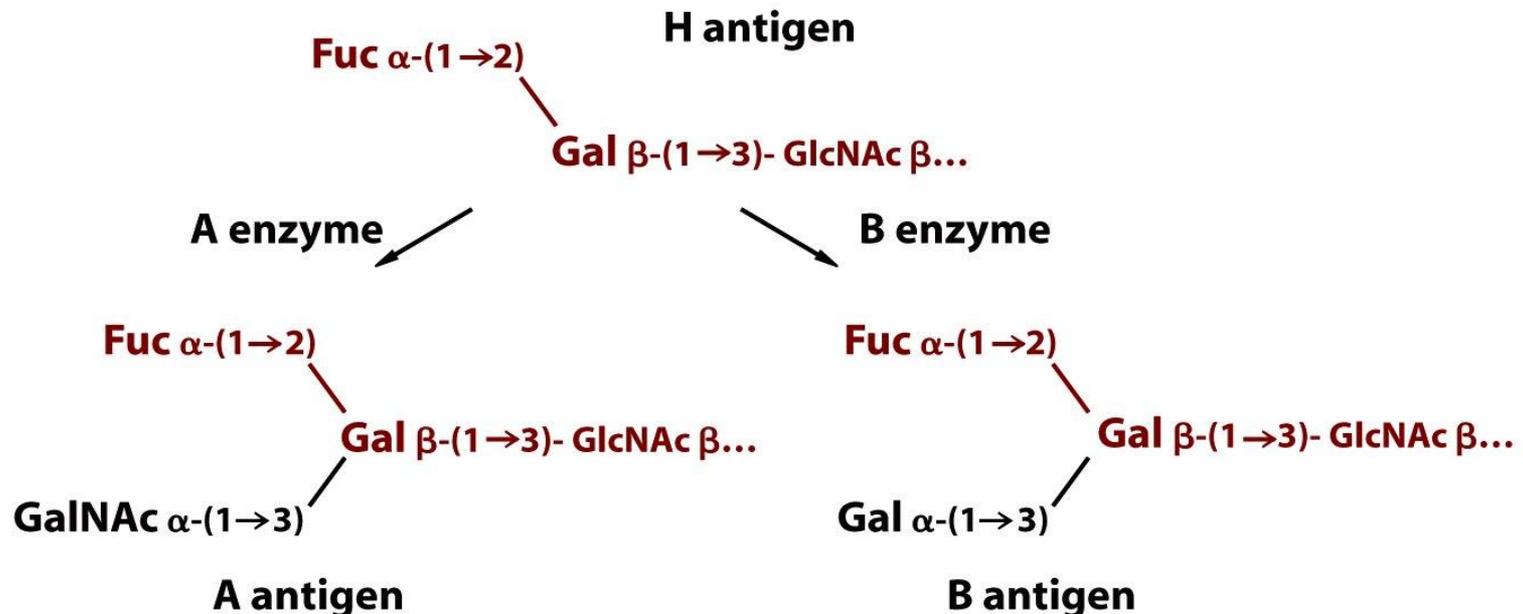
<i>Polymer</i>	<i>Type*</i>	<i>Repeating unit†</i>	<i>Size (number of monosaccharide units)</i>	<i>Roles/significance</i>
Starch				Energy storage: in plants
Amylose	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, linear	50–5,000	
Amylopectin	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, with (α 1 \rightarrow 6)Glc branches every 24–30 residues	Up to 10^6	
Glycogen	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, with (α 1 \rightarrow 6)Glc branches every 8–12 residues	Up to 50,000	Energy storage: in bacteria and animal cells
Cellulose	Homo-	(β 1 \rightarrow 4)Glc	Up to 15,000	Structural: in plants, gives rigidity and strength to cell walls
Chitin	Homo-	(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc	Very large	Structural: in insects, spiders, crustaceans, gives rigidity and strength to exoskeletons
Dextran	Homo-	(α 1 \rightarrow 6)Glc, with (α 1 \rightarrow 3) branches	Wide range	Structural: in bacteria, extracellular adhesive
Peptidoglycan	Hetero-; peptides attached	4)Mur2Ac(β 1 \rightarrow 4) GlcNAc(β 1	Very large	Structural: in bacteria, gives rigidity and strength to cell envelope
Agarose	Hetero-	3)D-Gal(β 1 \rightarrow 4)3,6- anhydro-L-Gal(α 1	1,000	Structural: in algae, cell wall material
Hyaluronate (a glycosamino- glycan)	Hetero-; acidic	4)GlcA(β 1 \rightarrow 3) GlcNAc(β 1	Up to 100,000	Structural: in vertebrates, extracellular matrix of skin and connective tissue; viscosity and lubrication in joints

*Each polymer is classified as a homopolysaccharide (homo-) or heteropolysaccharide (hetero-).

†The abbreviated names for the peptidoglycan, agarose, and hyaluronate repeating units indicate that the polymer contains repeats of this disaccharide unit. For example, in peptidoglycan, the GlcNAc of one disaccharide unit is (β 1 \rightarrow 4)-linked to the first residue of the next disaccharide unit.

Zucker und Blutgruppen

- ABO System (1991)
- Meisten Primaten O- oder N-verknüpfte Oligosaccharide auf den Zelloberflächen (Erythrocyten)
- Kernstruktur = H Antigen
- Hinzufügen von GalNAc (durch A Enzym, A antigen) und von Gal (durch B Enzym, B antigen)
- Immunsystem bildet Antikörper gegen Fremde Antigene.



Zucker und Blutgruppen

➤ Blutgruppen (Antigene auf der Oberfläche der Erythrocyten):

- A; A Antigen
- B; B Antigen
- AB, A & B Antigen
- 0; nur H, kein Antigen



➤ Die Blutgruppe wird durch ein Gen bestimmt

- (Chromosom 9, viele Allele dieses Gens)
- Original A Enzym (Glycosyltransferase)
- Mutation B Enzym (Nur ein Aminosäure-Austausch erforderlich !)
- Nicht-functionelles Enzym (häufig Deletion/Wegfall eines einzelnen Basenpaares !) Blutgruppe 0

Zucker und Blutgruppen

- Keine H Antikörper im menschlichen Blutplasma (nicht alle H Antigene modifiziert)
- **Blutgruppe 0:** (keine Antigene → A und B Antikörper (Agglutination (Vernetzung) der Erythrocyten nach Bluttransfusion mit A, B, oder AB)
- **Blutgruppe A:** Typ A Antigene → B Antikörper (Agglutination nach Bluttransfusion mit B oder AB)
- **Blutgruppe B:** Typ B Antigene → A Antikörper (Agglutination nach Bluttransfusion mit A or AB)
- **Blutgruppe AB:** Typ A & B Antigene → keine Antikörper

- 0 Blutgruppe am häufigsten, B selten
- Blutgruppe 0 (Rhesusfaktor negative) „universal Spender“ da keine Antigene



Lernziel 4

- Glycokonjugate
- Beispiele und Vorkommen
(Proteoglycane, Peptidoglycane,
Glycoproteine, Glycolipide)

Einige Fragen....

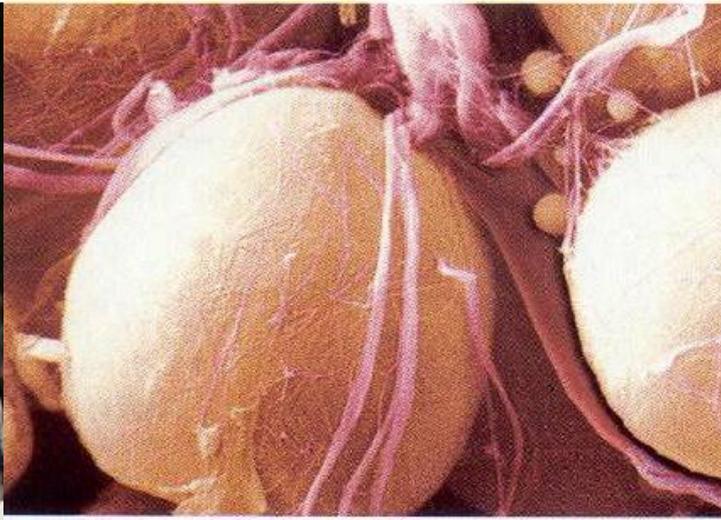


- 1) Zeichnen sie einen Alkohol, ein Aldehyd und ein Keton.
- 2) Zeichnen sie eine Ester- und eine Etherbindung.
- 3) Zeichnen sie eine Amidbindung. Wo kommt sie vor?

- Kohlenhydrate:
- 4) Nennen sie 3 verschiedene Funktionen von Zuckern.
- 5) Zeichnen sie eine Aldose und eine Ketose in der Fischerprojektion. Geben sie die entsprechende Konfiguration (D/L) an und markieren sie den für die Benennung wichtigen Rest.
- 6) Was ist ein Diastereomer und ein Epimer? Geben sie Beispiele.
- 7) Wie liegen Zucker in wässriger Lösung vor?
- 8) Wie wird die zyklische Ringstruktur ausgebildet?
- 9) Zeichnen und beschreiben sie die Bildung eines Halbacetals (hemiacetal) und Halbketals (hemiketal).
- 10) Was versteht man unter Anomeren?
- 11) In welchen zyklischen Strukturen kann Glucose vorliegen?
- 12) Was ist eine glycosidische Bindung? Zeichnen sie die Reaktion mit zwei Zuckern und markieren sie das reduzierende Ende.
- 13) Nennen sie jeweils ein Beispiel für eine Aldose, eine Ketose, ein Disaccharid und Polysaccharid.
- 14) Beschreiben und vergleichen sie den Aufbau von Stärke und Glykogen.
- 15) Nennen sie ein Beispiel für ein Glykokonjugat.
- 16) Beschreiben sie die Verbindung zwischen Zuckern und Blutgruppen.

Biomoleküle

Lipide



Lipide

- **Lipide** (*gr.* Lipos, *Fett*) sind **hydrophob** (nicht polare) **oder amphipatisch**, d.h. sie haben sowohl **hydrophobe** und **hydrophile** (polare) Eigenschaften.
- Biologische Lipide sind eine chemisch **diverse** Gruppe von Verbindungen
- Allgemeine und bestimmende Eigenschaft-**Unlöslichkeit in Wasser**
- ***Glycerin verknüpft mit Fettsäuren oder anderen Gruppen wie Phosphaten durch eine Ester- oder Ether-Bindung.***

Lipide

- Sie spielen eine wichtige Rolle:
 - Speicherlipide; Speicher für überflüssigen Kohlenstoff
 - Struktur Lipide in Membranen
 - Lipide als Signale, Cofactoren und Pigmente

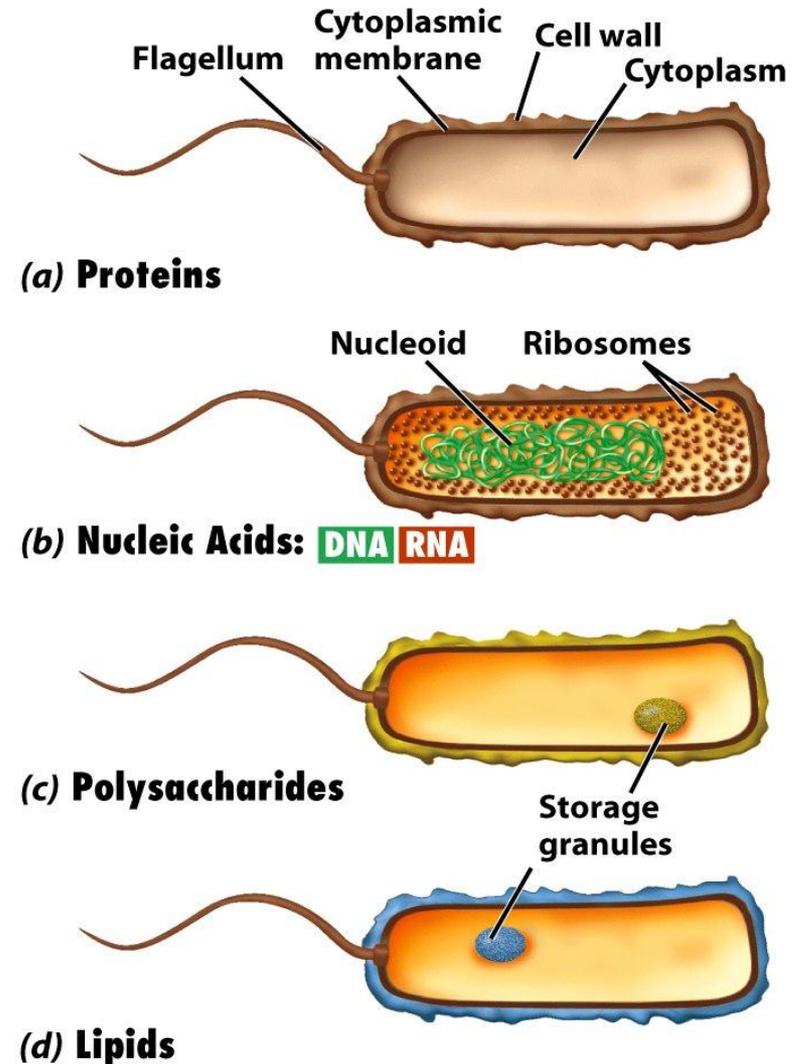
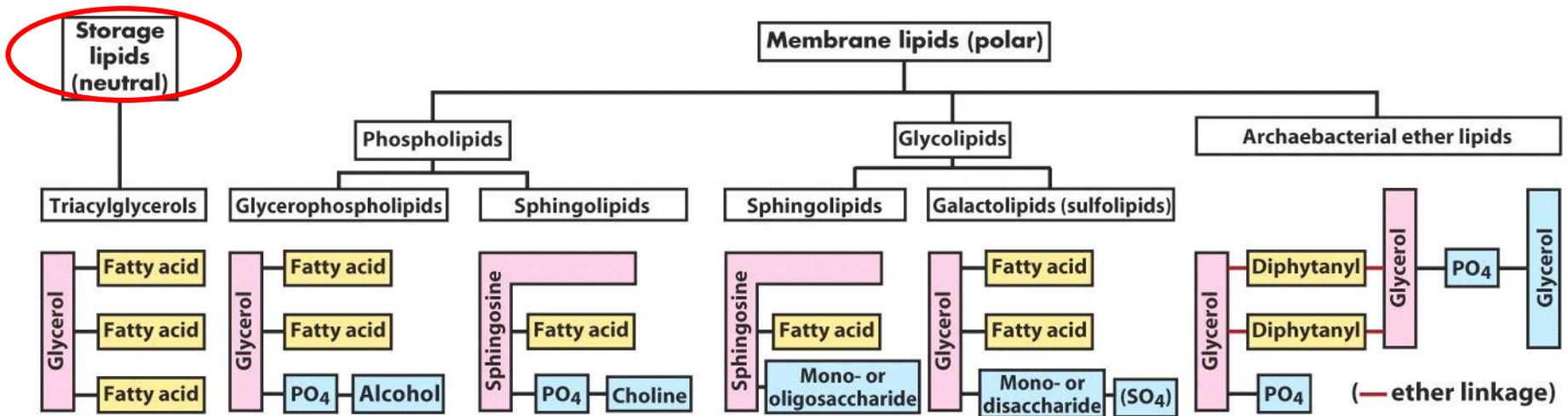


Figure 3-3 Brock Biology of Microorganisms 11/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Hauptklassen der Lipide



Hauptklassen der Lipide

Structurelle Verwandtschaft der Hauptklassen der Lipide:

- **Fettsäuren** sind die **einfachsten Lipide**. Viele andere Lipide enthalten Fettsäuren oder leiten sich von diesen ab.
- **Glycerophospholipide** und **Sphingomyeline** besitzen **Phosphatgruppen = Phospholipide**.
- **Cerebroside** und **Ganglioside** werden als **Glycosphingolipide** bezeichnet, da sie Sphingosin und eine **Kohlenhydratkomponente** enthalten.
- **Steroide**, **fettlösliche Vitamins**, und **Terpene** werden unter dem Oberbegriff **Isoprenoide** zusammengefasst, da sie sich strukturell alle von dem C-5-Alken **Isoprene** ableiten lassen und nicht von Fettsäuren.

Struktur und Nomenklatur von Fettsäuren

- Fettsäuren bestehen aus einer **Carboxyl(Carboxylat)gruppe** mit einer langen **Kohlenwasserstoffkette**.
- pKa der Carboxylgruppe zwischen 4,5 und 5,0; Fettsäuren treten unter **physiologischen Bedingungen** in ihrer **deprotonierten, anionischen** Form auf.
- Gemäß der **IUPAC** Nomenklatur beginnt die Nummerierung mit dem **Carboxylkohlenstoffatom**. In der Trivialnomenklatur wird das C-Atom, das direkt dem Carboxylkohlenstoffatom benachbart ist mit α gekennzeichnet, und die anschließenden C-Atome mit β , γ , δ , und so weiter. Das am weitesten entfernte C-Atom wird unabhängig von der Länge der Kette **ω (omega)-C-Atom** genannt.
- In der Abb. Ist **Laurat** (Dodecanoat) gezeigt. Laurinsäure besitzt **12 C-Atome** und **keine C=C Doppelbindungen**.

IUPAC = *International Union of Pure and Applied Chemistry*

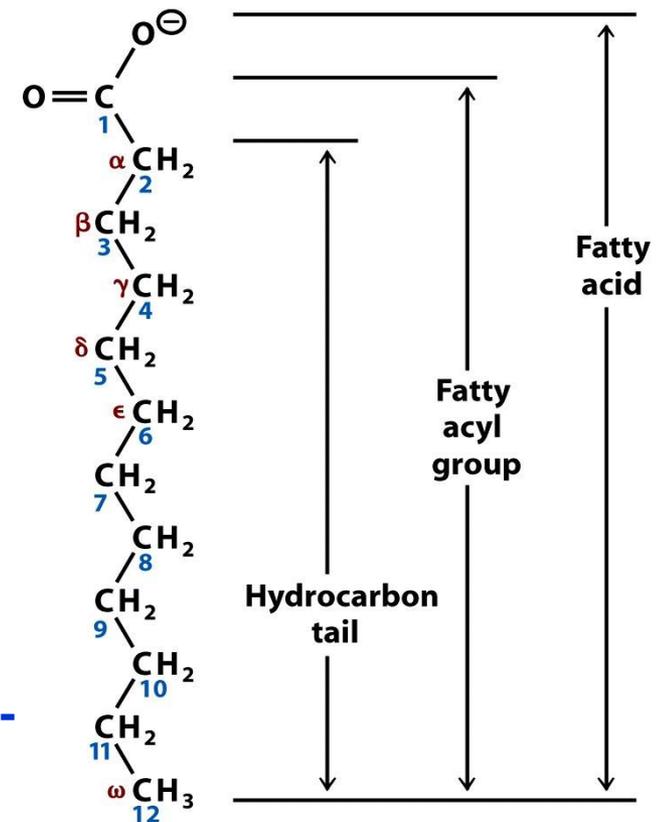
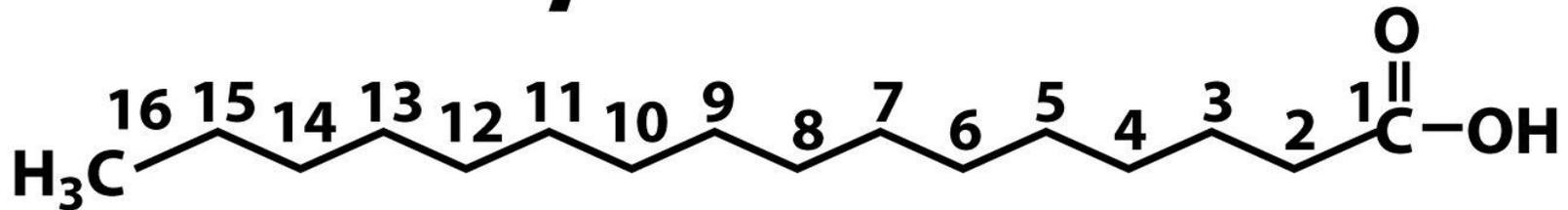


Figure 9-2 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

**Laurate
(Dodecanoate)**

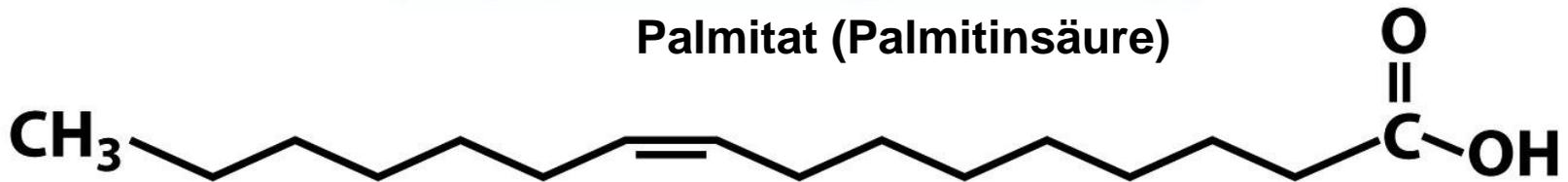
Gesättigte und ungesättigte Fettsäuren

Common fatty acids:



C₁₆ saturated (palmitic)

Palmitat (Palmitinsäure)



C₁₆ monounsaturated (palmitoleic)

Palmitoleat (Palmitoleinsäure)

Strukturen von drei C₁₈ Fettsäuren

- (a) **Stearat** (Octadecanoat), Carboxylat der **gesättigten Stearinsäure**.
- (b) **Oleat** (*cis*- Δ^9 -Octadecenoat), Carboxylat **der einfach ungesättigten Ölsäure**.
- (c) **Linolenat** (all-*cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -Octadecatrienoat), Carboxylat der dreifach ungesättigten Fettsäure Linolensäure.
- Die ***cis*-Doppelbindungen** erzeugen **Knicke** in den Kohlenwasserstoff-ketten der ungesättigten Fettsäuren. Linolensäure ist ein sehr flexibles Molekül, das eine Vielzahl von Konformationen annehmen kann.
- “**Essentielle Fettsäuren**” werden nicht vom Menschen synthetisiert sondern müssen über die Nahrung aufgenommen werden z.B. Linoleat (18:2) Pflanzenölen; Linolenat (18:3) “**Omega-3-Fettsäuren**” Pflanzenöle, Fischöle).

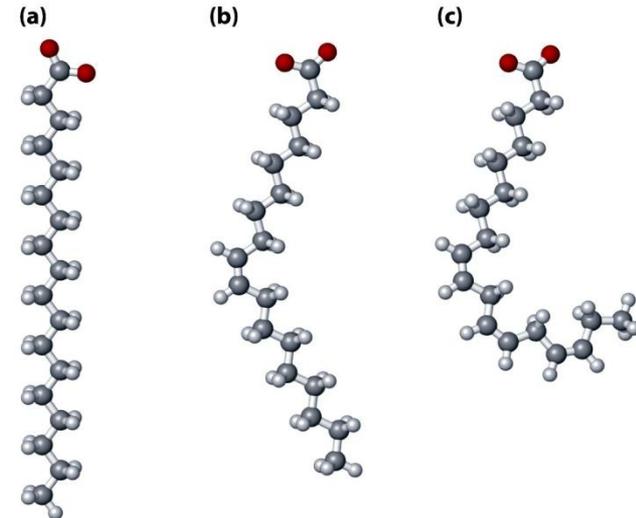
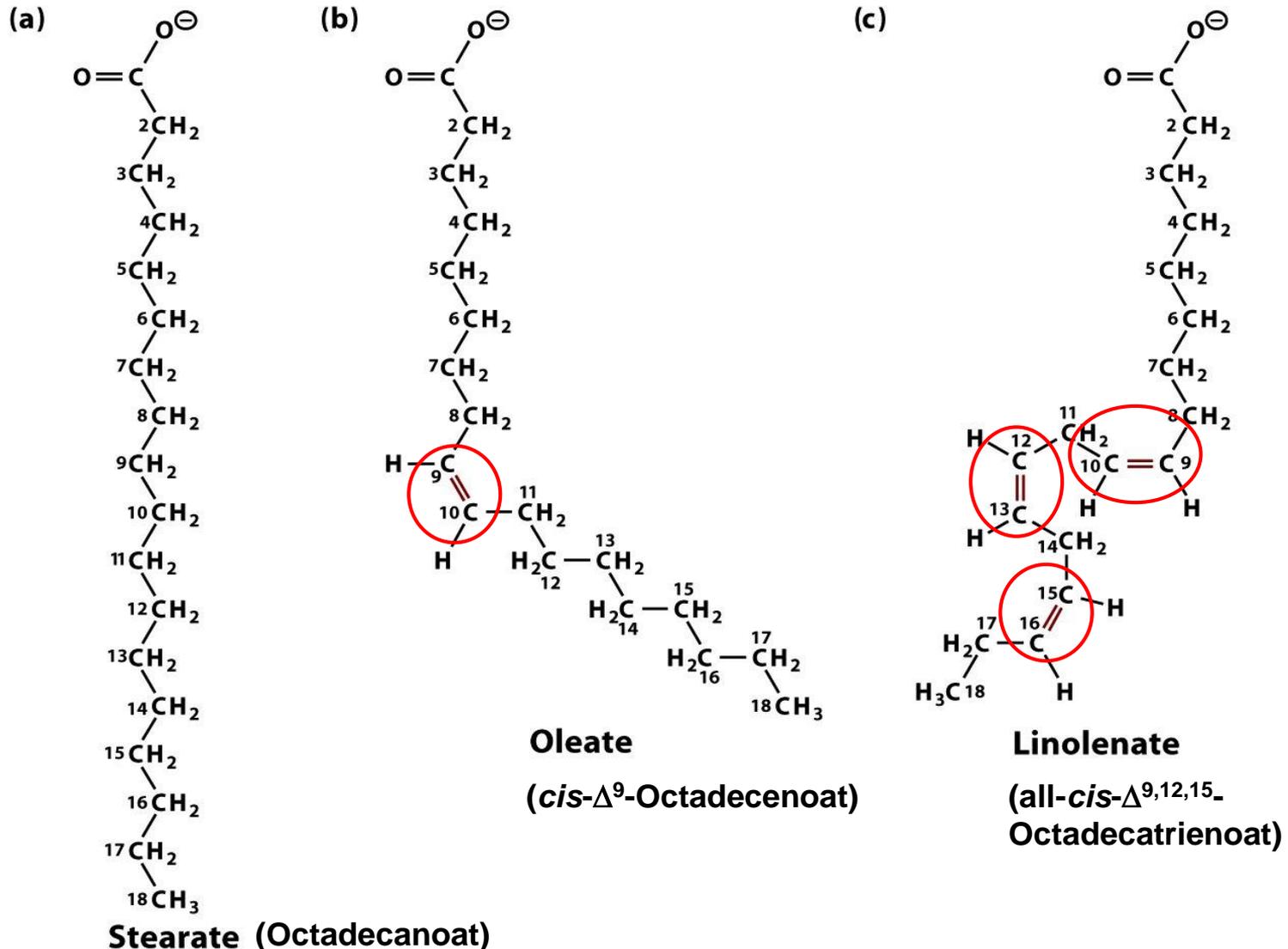


Figure 9-4 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

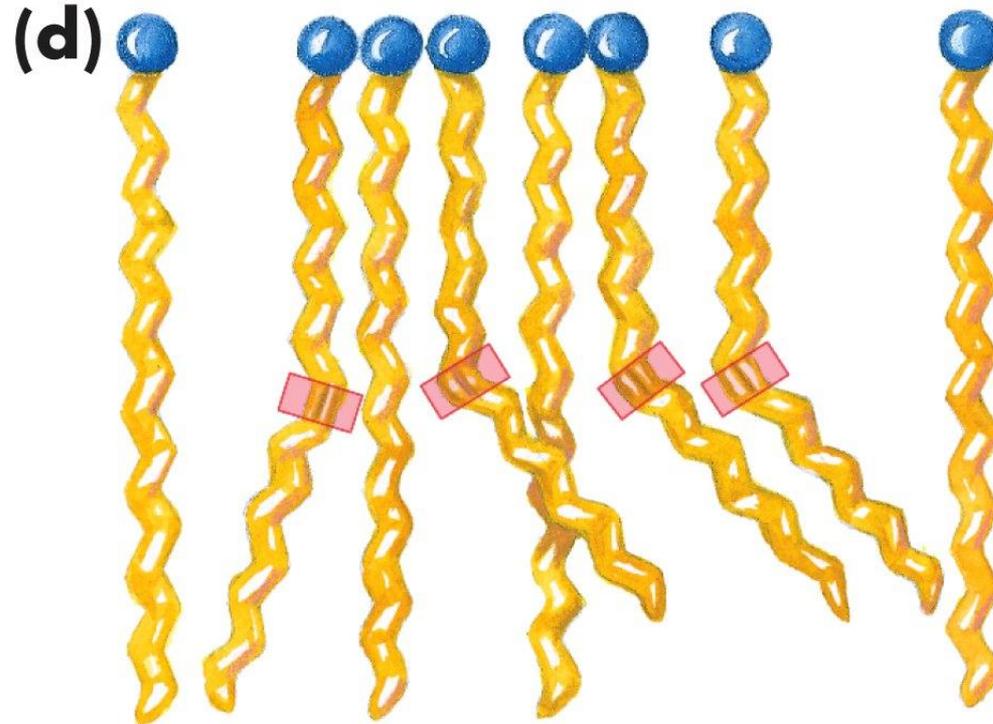
Strukturen von drei C₁₈ Fettsäuren



Strukturen von drei C₁₈ Fettsäuren



**Saturated
fatty acids**



**Mixture of saturated and
unsaturated fatty acids**

TABLE 10-1 Some Naturally Occurring Fatty Acids: Structure, Properties, and Nomenclature

Carbon skeleton	Structure*	Systematic name [†]	Common name (derivation)	Melting point (°C)	Solubility at 30 °C (mg/g solvent)	
					Water	Benzene
12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	<i>n</i> -Dodecanoic acid	Lauric acid (Latin <i>laurus</i> , "laurel plant")	44.2	0.063	2,600
14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	<i>n</i> -Tetradecanoic acid	Myristic acid (Latin <i>Myristica</i> , nutmeg genus)	53.9	0.024	874
16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	Palmitic acid (Latin <i>palma</i> , "palm tree")	63.1	0.0083	348
18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	<i>n</i> -Octadecanoic acid	Stearic acid (Greek <i>stear</i> , "hard fat")	69.6	0.0034	124
20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	<i>n</i> -Eicosanoic acid	Arachidic acid (Latin <i>Arachis</i> , legume genus)	76.5		
24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	<i>n</i> -Tetracosanoic acid	Lignoceric acid (Latin <i>lignum</i> , "wood" + <i>cera</i> , "wax")	86.0		
16:1(Δ ⁹)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>cis</i> -9-Hexadecenoic acid	Palmitoleic acid	1-0.5		
18:1(Δ ⁹)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>cis</i> -9-Octadecenoic acid	Oleic acid (Latin <i>oleum</i> , "oil")	13.4		
18:2(Δ ^{9,12})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-Octadecadienoic acid	Linoleic acid (Greek <i>linon</i> , "flax")	1-5		
18:3(Δ ^{9,12,15})	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic acid	α-Linolenic acid	-11		
20:4(Δ ^{5,8,11,14})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-Icosatetraenoic acid	Arachidonic acid	-49.5		

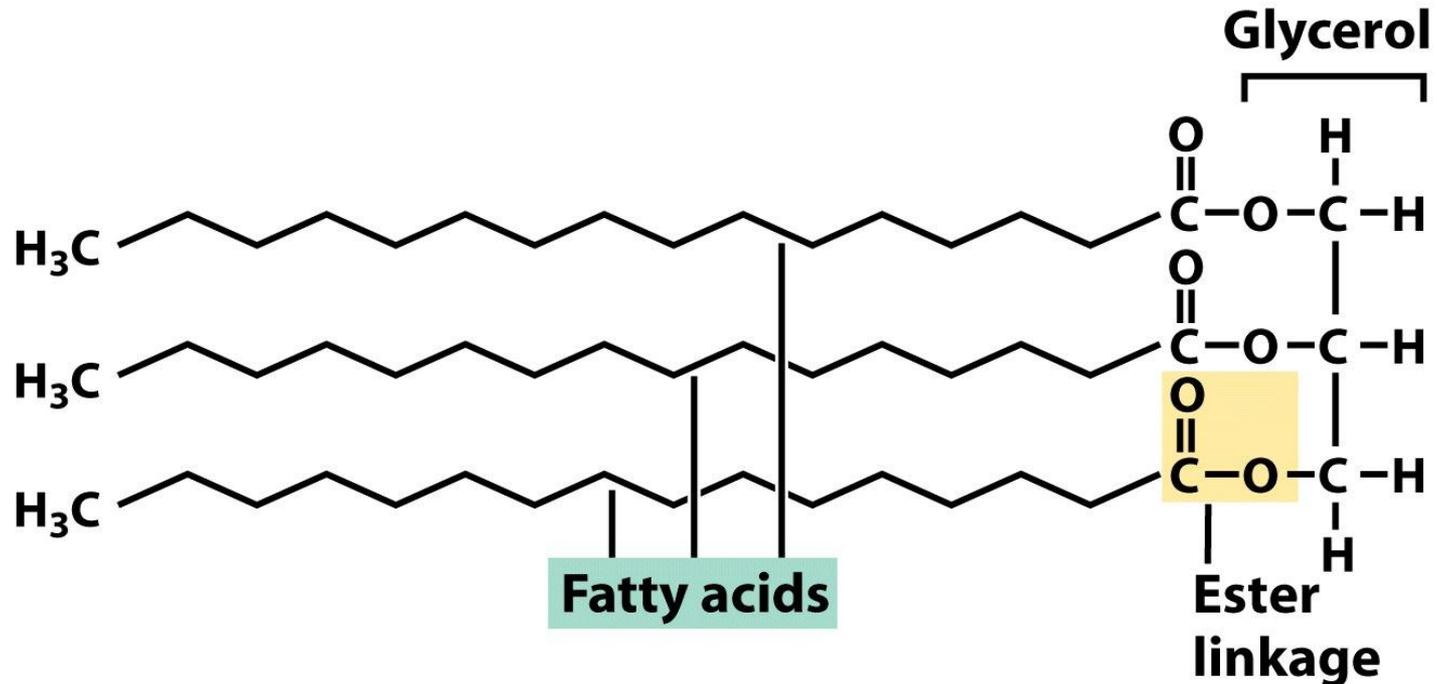
*All acids are shown in their nonionized form. At pH 7, all free fatty acids have an ionized carboxylate. Note that numbering of carbon atoms begins at the carboxyl carbon.

[†]The prefix *n*- indicates the "normal" unbranched structure. For instance, "dodecanoic" simply indicates 12 carbon atoms, which could be arranged in a variety of branched forms; "*n*-dodecanoic" specifies the linear, unbranched form. For unsaturated fatty acids, the configuration of each double bond is indicated; in biological fatty acids the configuration is almost always *cis*.

Speicher-Lipide

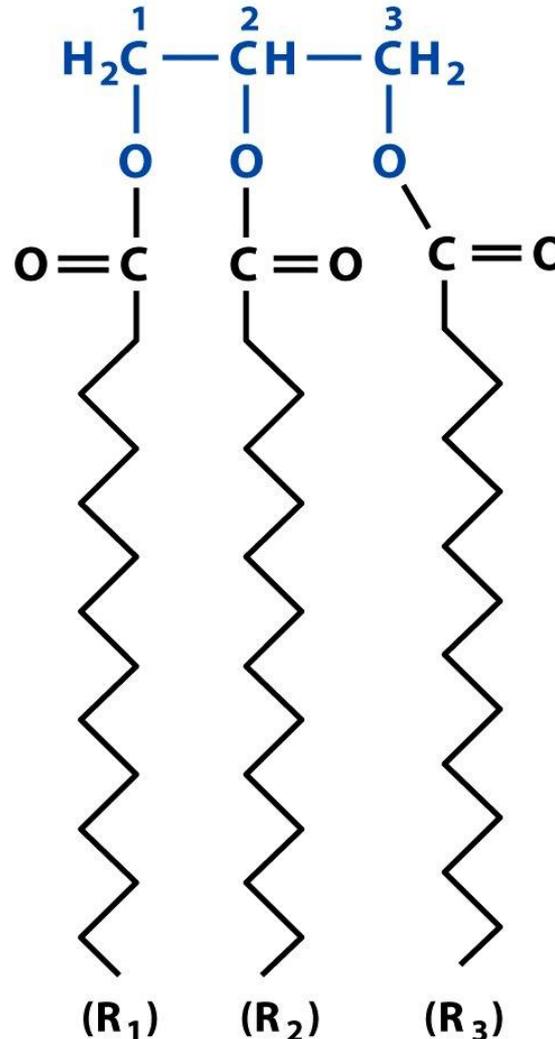
➤ Einfachsten Lipide (Triacylglyceride)

Simple lipids (triglycerides):
Fatty acids linked to glycerol by ester linkage



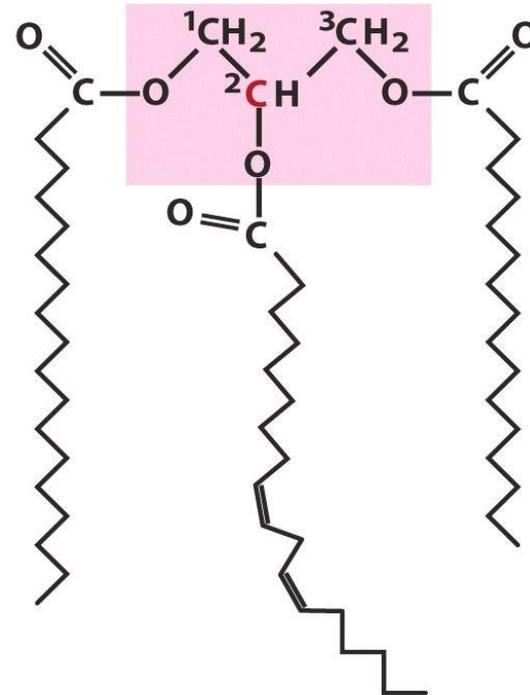
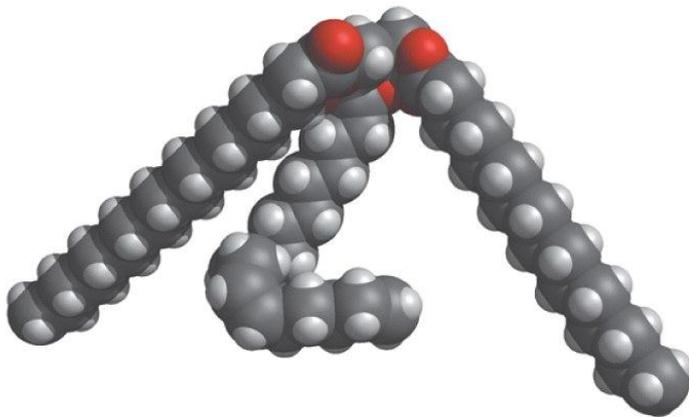
Triacylglyceride

- **Glycerin** bildet das Rückgrat, das mit **drei Fettsäureresten verestert** vorliegt.
- Obwohl **Glycerin nicht chiral** ist, weist sein C-2 in Triacylglycerinen eine asymmetrische Substitution auf, wenn an **C-1 und C-3 unterschiedlich Reste** (R₁ und R₃) sind. Solche Triacylglycerine sind **chiral**.



Triacylglyceride

➤ Mixed Triacylglycerol with chiral C-atom



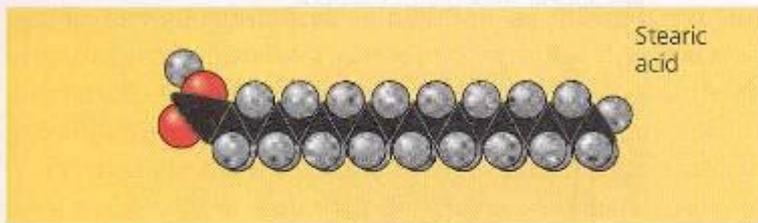
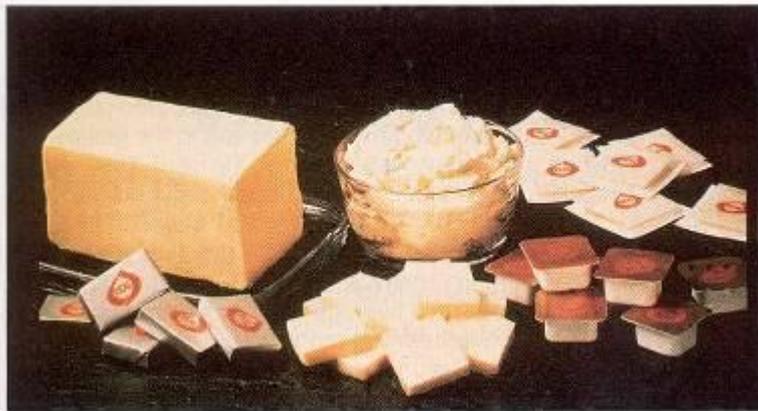
1-Stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmitoyl glycerol,
a mixed triacylglycerol

??? Frage

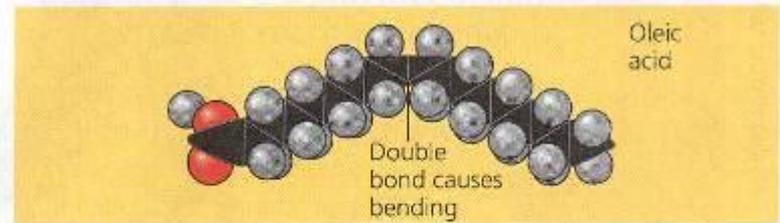
- Was ist der Unterschied bei Fetten und Ölen?



Beispiele von Fettsäuren



(a) **Saturated fat and fatty acid.** At room temperature, the molecules of a saturated fat are packed closely together, forming a solid.

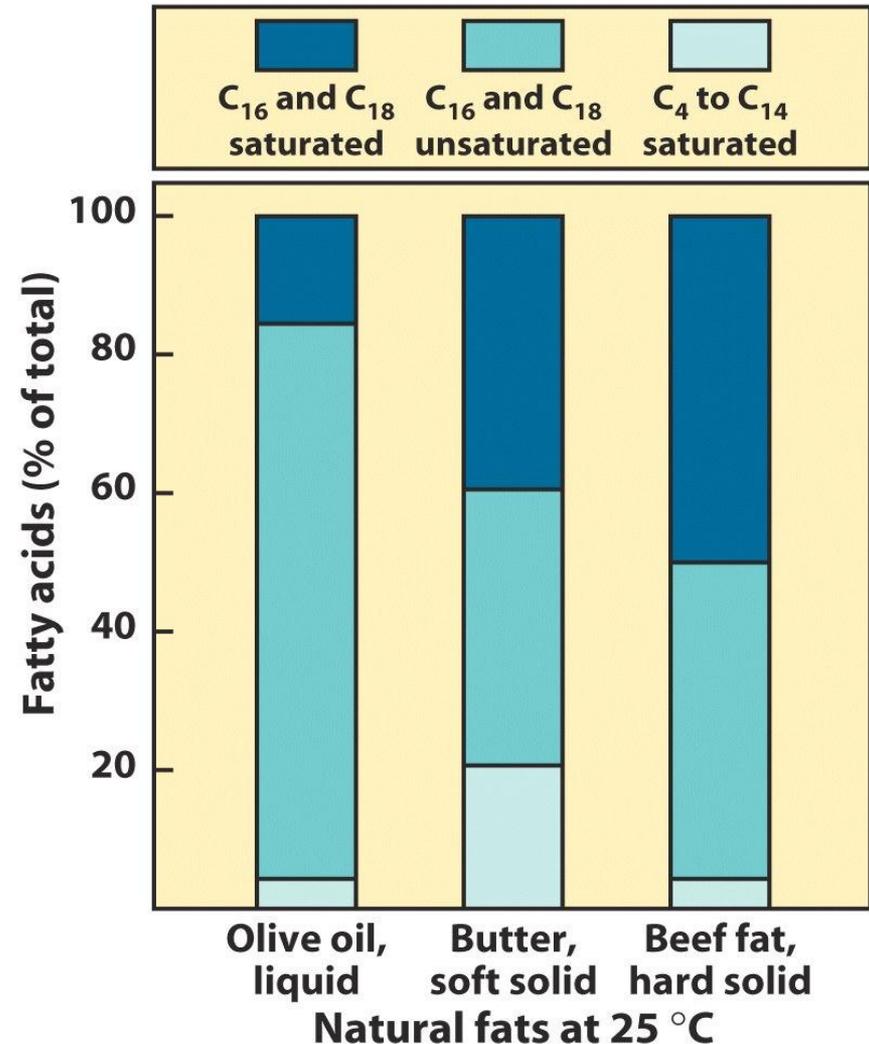


(b) **Unsaturated fat and fatty acid.** At room temperature, the molecules of an unsaturated fat cannot pack together closely enough to solidify because of the kinks in their fatty acid tails.

FIGURE 5.11 Examples of saturated and unsaturated fats and fatty acids.

Beispiele von Fettsäuren

- Mixtures of triacyglycerols differing in their fatty acid composition.
- **Melting points** –hence physiological state at room temperature- are a direct fuction of their fatty acid composition.



??? Frage

- Was ist der Unterschied bei Fetten und Ölen?
 - Zusammensetzung an gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (Öle mehr ungeättigte Fettsäuren).

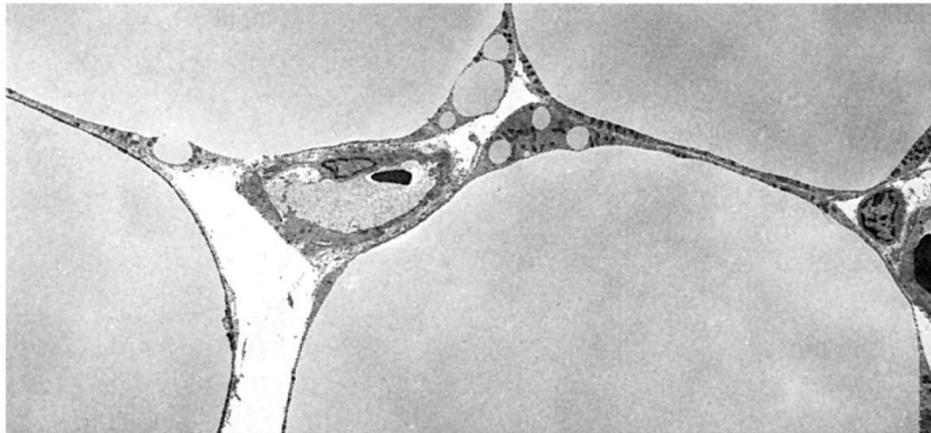


Fat Store in Cells



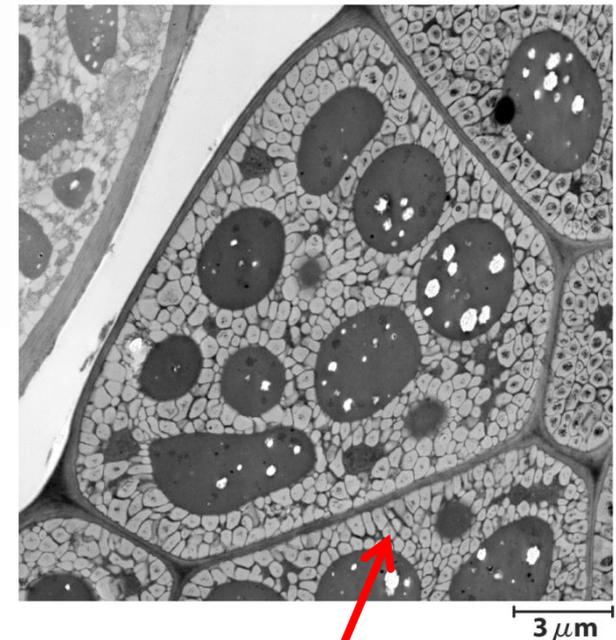
◀ **Figure 9.6**

Adipose tissue. Large adipocytes (brown) are filled with fat droplets. They are embedded in a collagen matrix. Most cells are close to capillaries (red). Photo credit: Visuals Unlimited.



Guinea pig, adipocytes with huge fat droplets

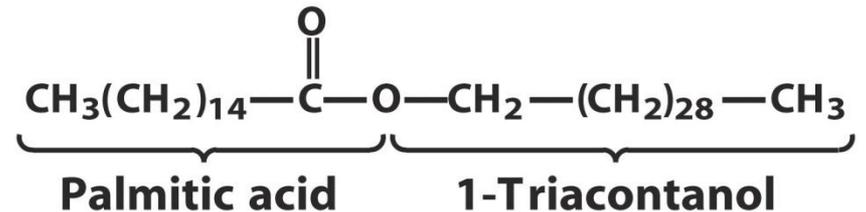
8 μm



Arabidopsis thaliana cotyledon cell; light-colored oil bodies

Waxes

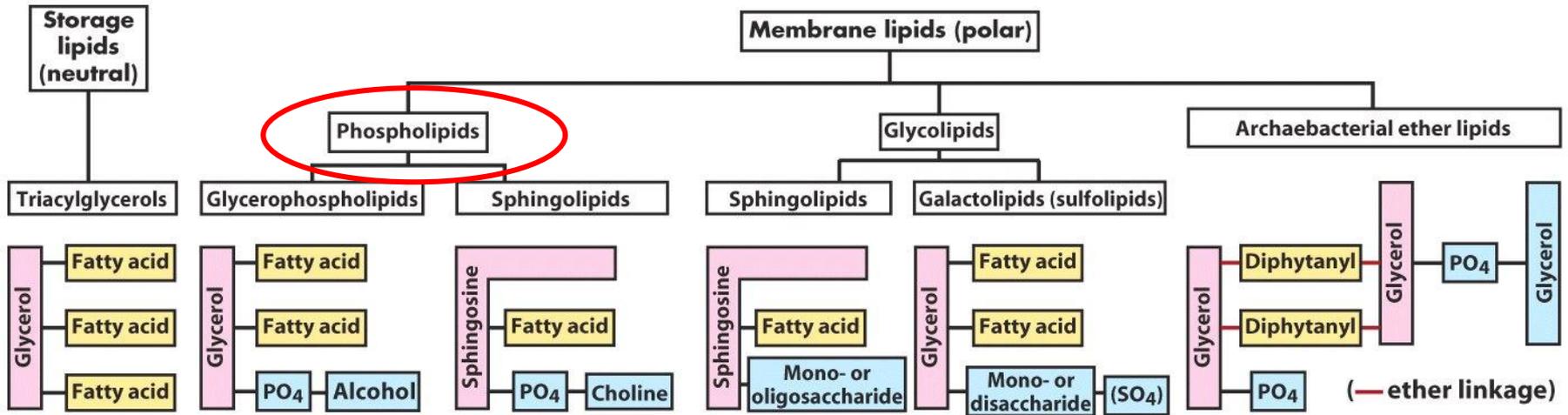
- Waxes serve as **energy stores** and **water repellents**.
- **Esters of long chain (C14-C36 (un)saturated fatty acids with long chain (C16-C30) alcohols.**
- Melting points 60-100°C
- Vertebrate skin and hair, bird feathers, plant leaves



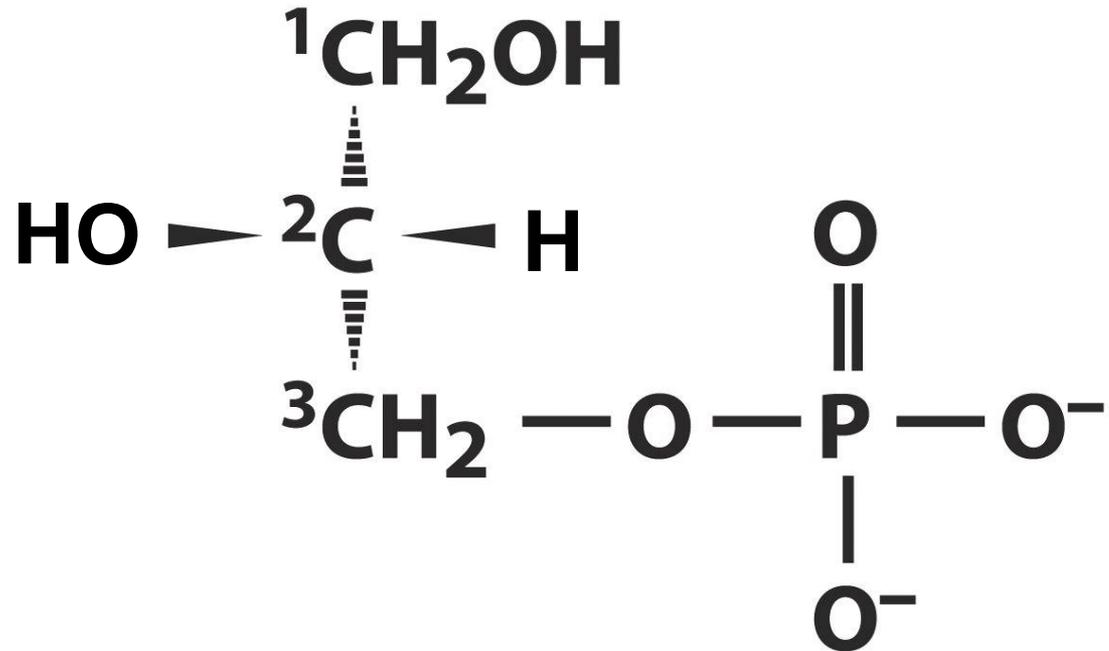
Lernziel 1

- Lipide (Definition, Struktur & Vorkommen)
- Fettsäuren
 - Gesättigte Fettsäuren
 - Ungesättigte Fettsäuren
- Speicherlipide
- Waxe

Major Classes of Lipids



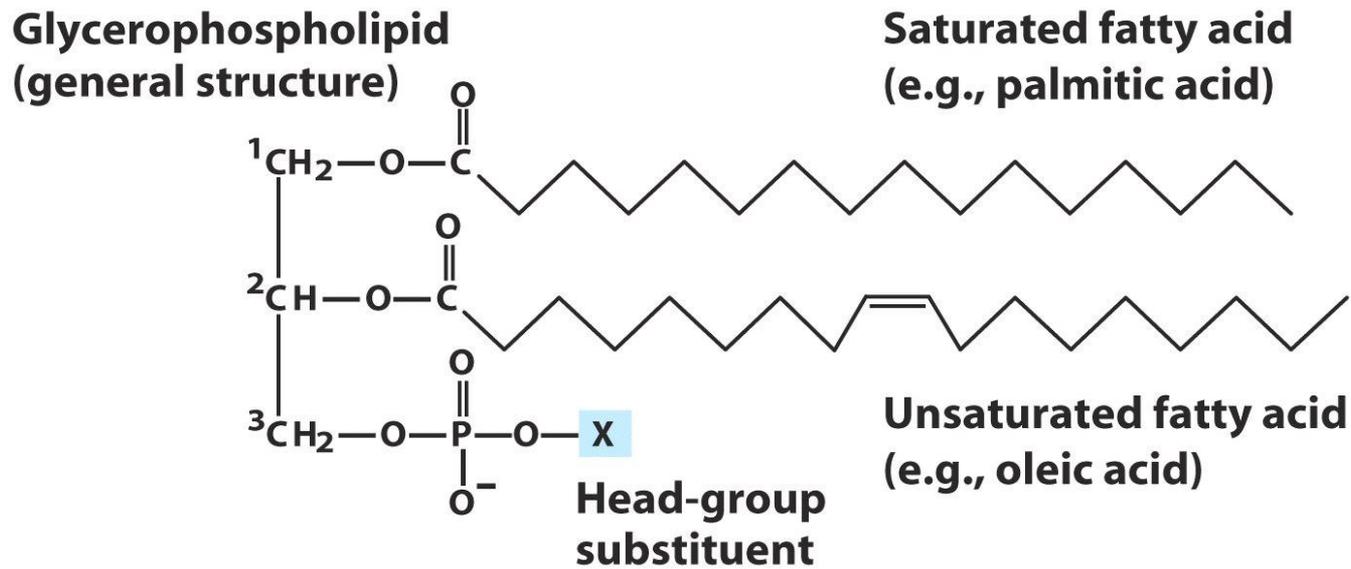
The Backbone of Phospholipids

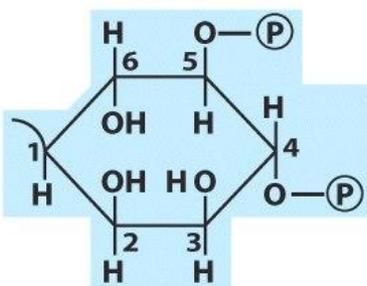
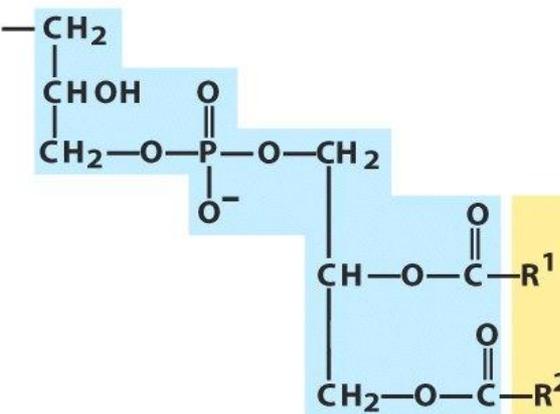


L-Glycerol 3-phosphate
(*sn*-glycerol 3-phosphate)

Glycerophospholipids

- **Membrane lipids; two fatty acids** are linked to first and second carbon of **glycerol** via **ester linkage**; a **highly polar or charged group** is attached to carbon three via **phosphodiester linkage**.
- **Common glycerophospholipids** are **diacylglycerols** linked to **head-group alcohols** through a **phosphodiester** bond.
- **Phosphatidic acid (X=H)**, a phosphomonoester, is the parent compound.
- Derivatives (x), named for the headgroup alcohol with prefix „phosphatidyl-x“

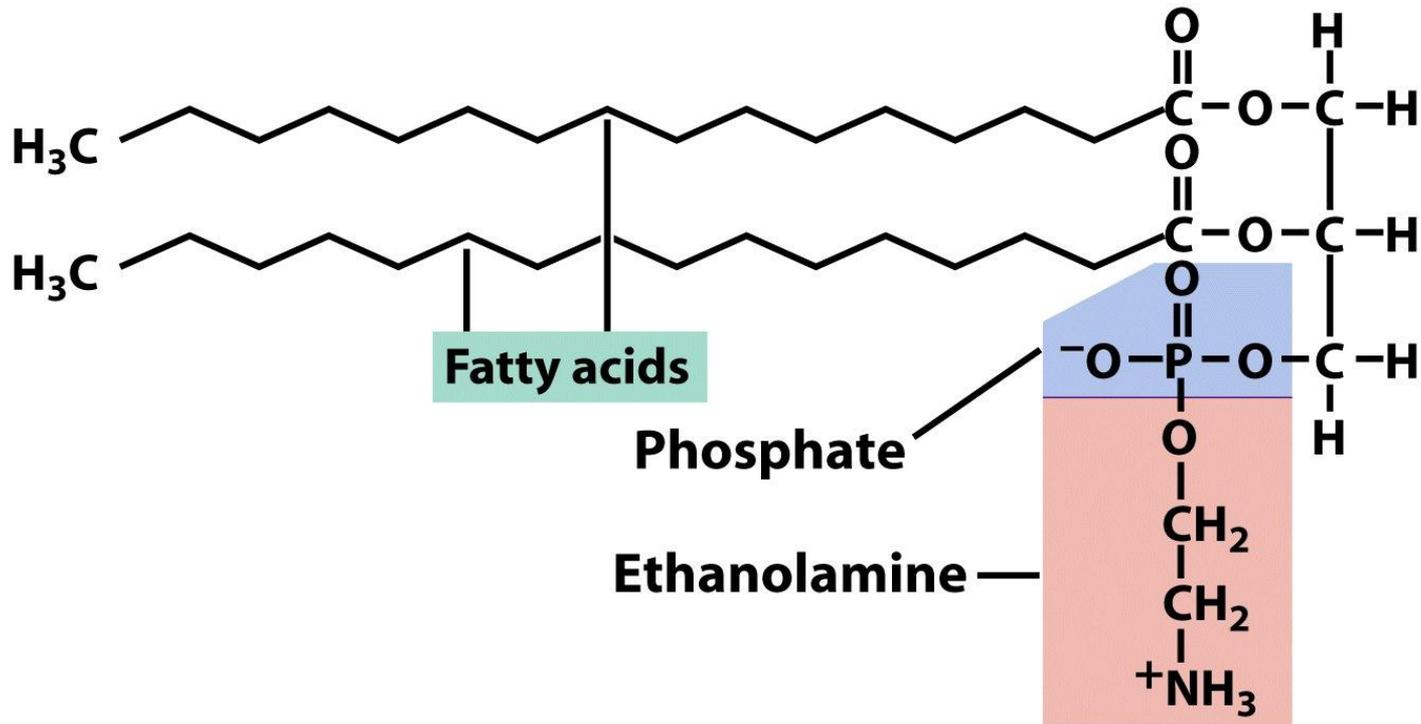


Name of glycerophospholipid	Name of X	Formula of X	Net charge (at pH 7)
Phosphatidic acid	—	— H	- 1
Phosphatidylethanolamine	Ethanolamine	— CH ₂ —CH ₂ —NH ₃ ⁺	0
Phosphatidylcholine	Choline	— CH ₂ —CH ₂ —N ⁺ (CH ₃) ₃	0
Phosphatidylserine	Serine	— CH ₂ —CH—NH ₃ ⁺ COO ⁻	- 1
Phosphatidylglycerol	Glycerol	— CH ₂ —CH—CH ₂ —OH OH	- 1
Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate	<i>myo</i> -Inositol 4,5-bisphosphate		- 4
Cardiolipin	Phosphatidyl-glycerol		- 2

Phosphatidylethanolamin

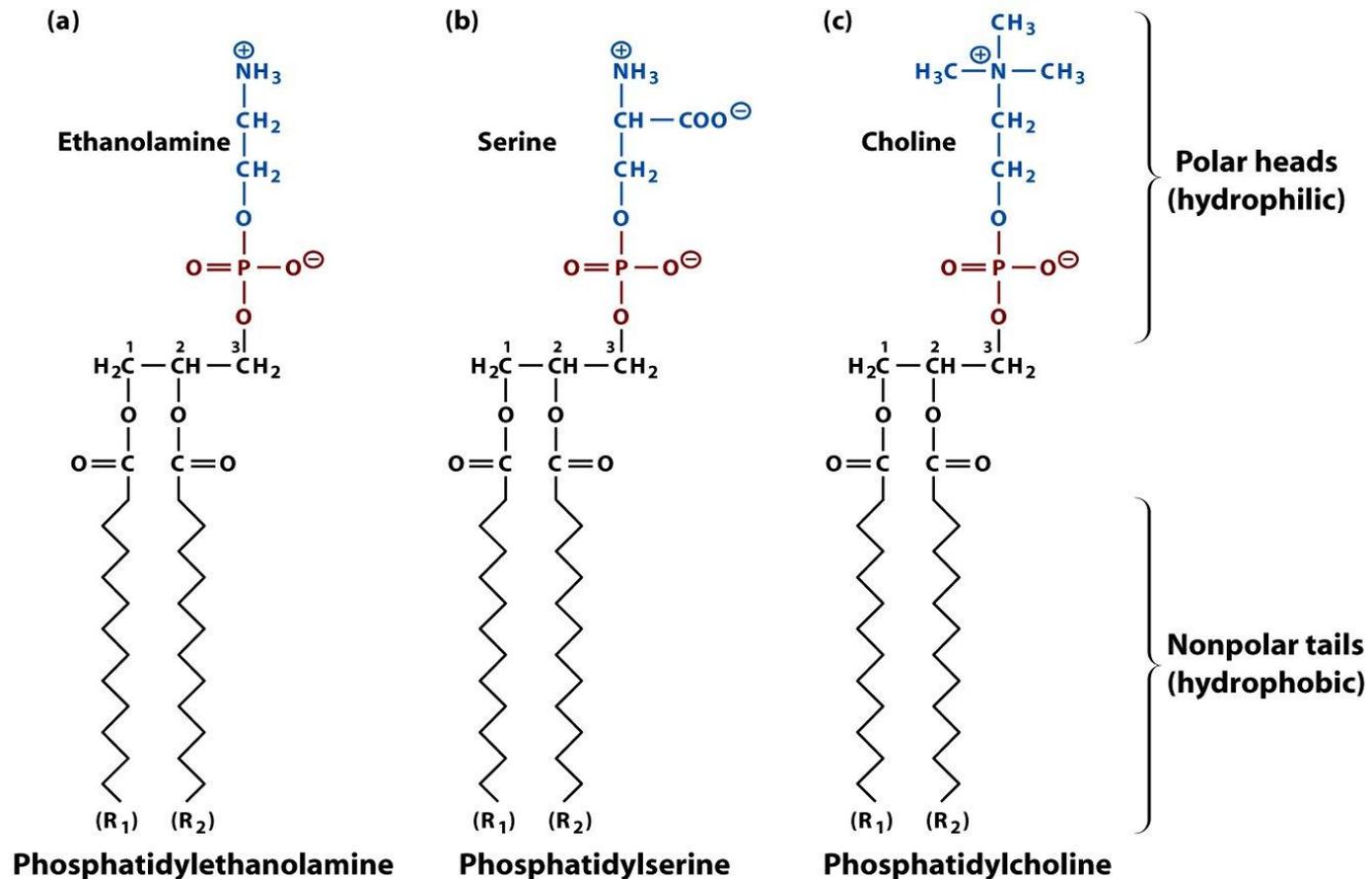
Complex lipid:

Phosphatidyl ethanolamine (a phospholipid)



Structural Lipids in Membranes

- Functional groups derived from **esterified alcohols** are shown in **blue**.
- Since each of these lipids can contain many combinations of fatty acyl groups, the **general name refers to a family of compounds**, not to a single molecule.



Membranes

- *E. coli* phosphatidylethanolamine & phosphatidylcholine

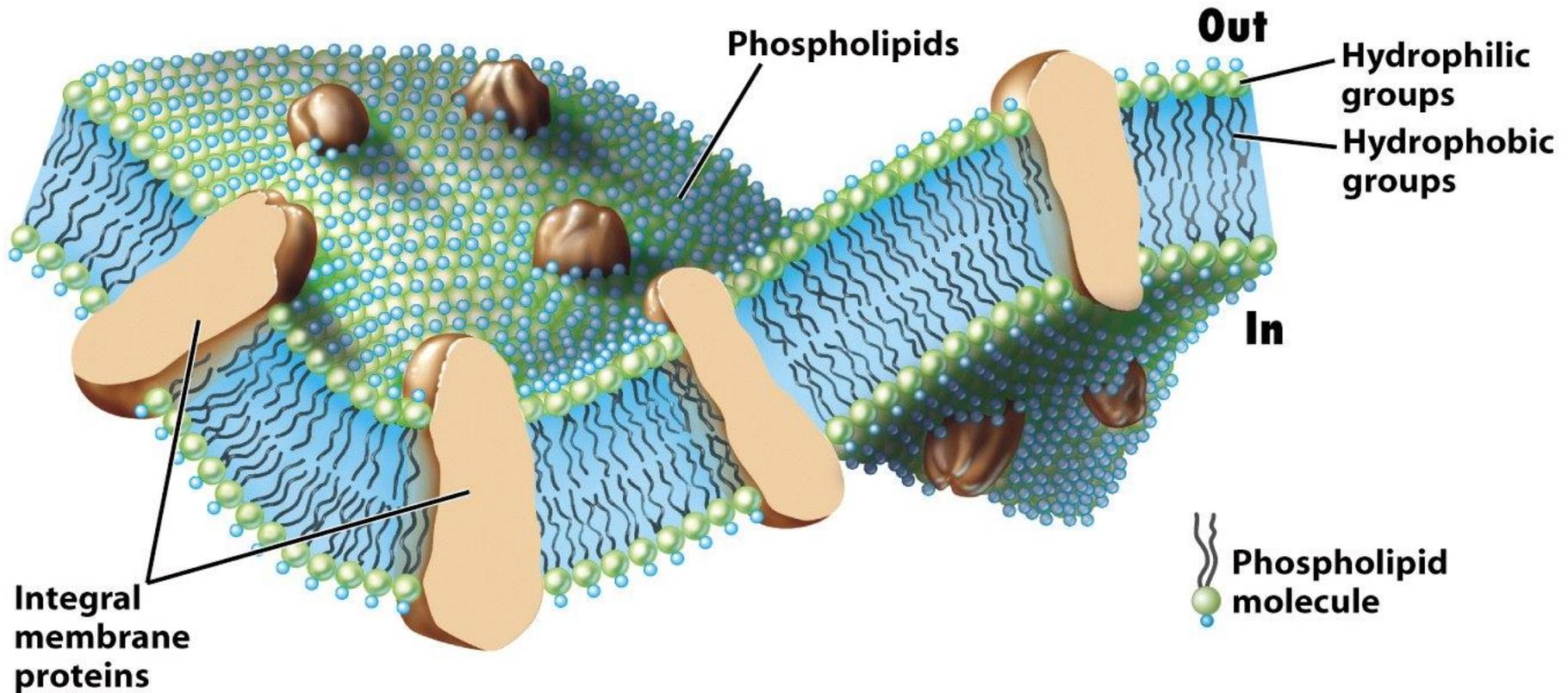
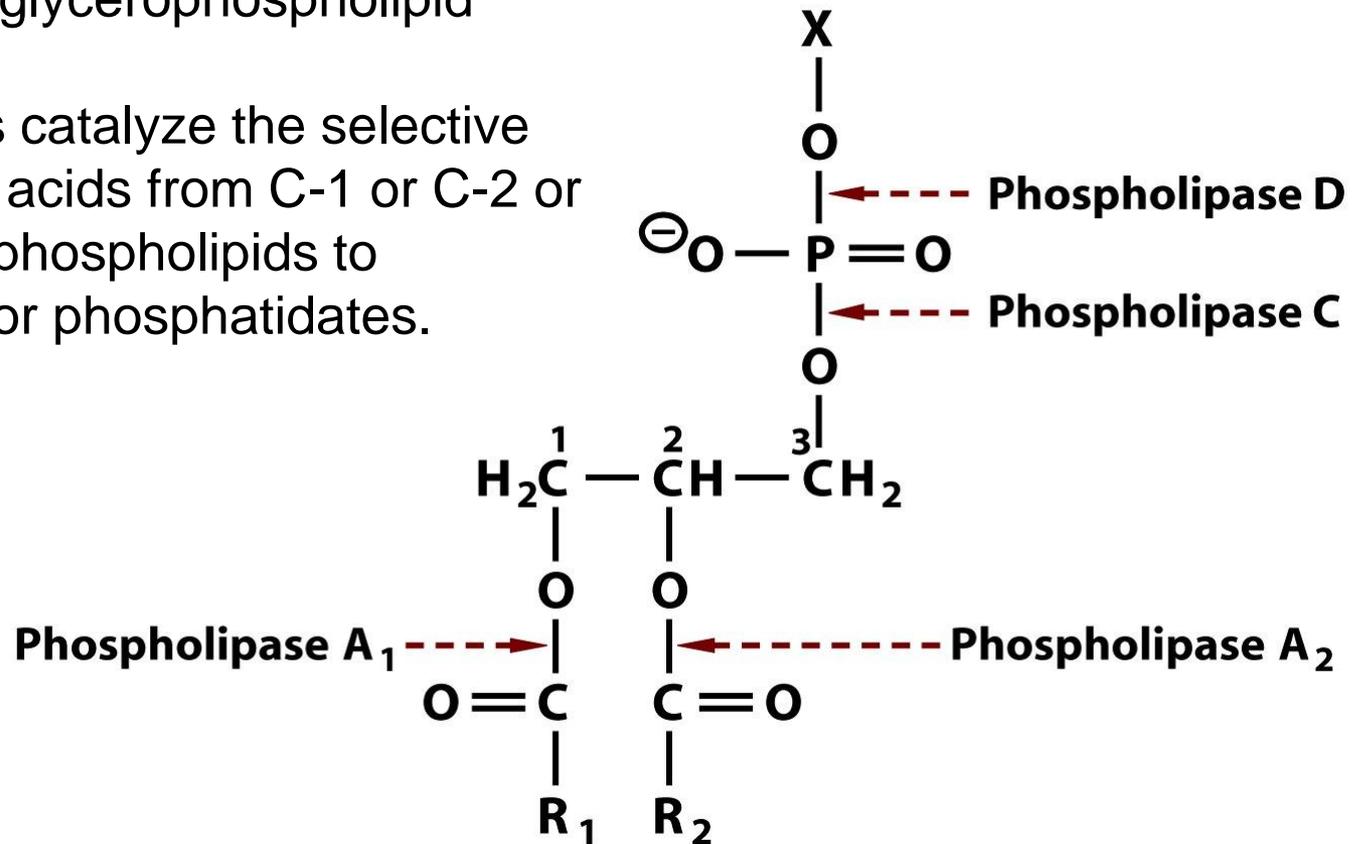


Figure 4-16 Brock Biology of Microorganisms 11/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Phospholipases

- Action of four phospholipases. Phospholipases A₁, A₂, C, and D can be used to dissect glycerophospholipid structure.
- Phospholipases catalyze the selective removal of fatty acids from C-1 or C-2 or convert glycerophospholipids to diacylglycerols or phosphatidates.



Ether Lipids (Phospholipids)

- ▶ Plasmalogens have an ether-linked alkenyl chain where most glycerophospholipids have an ester-linked fatty acid

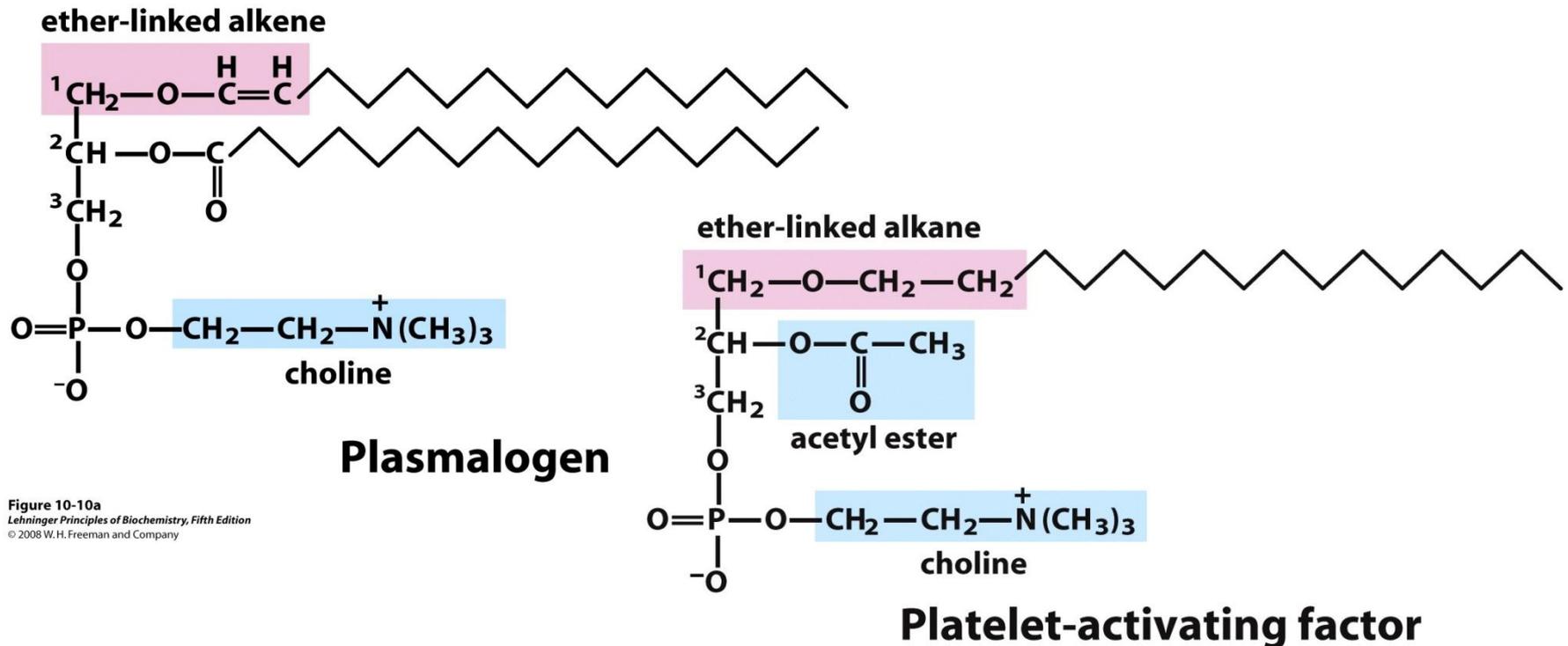
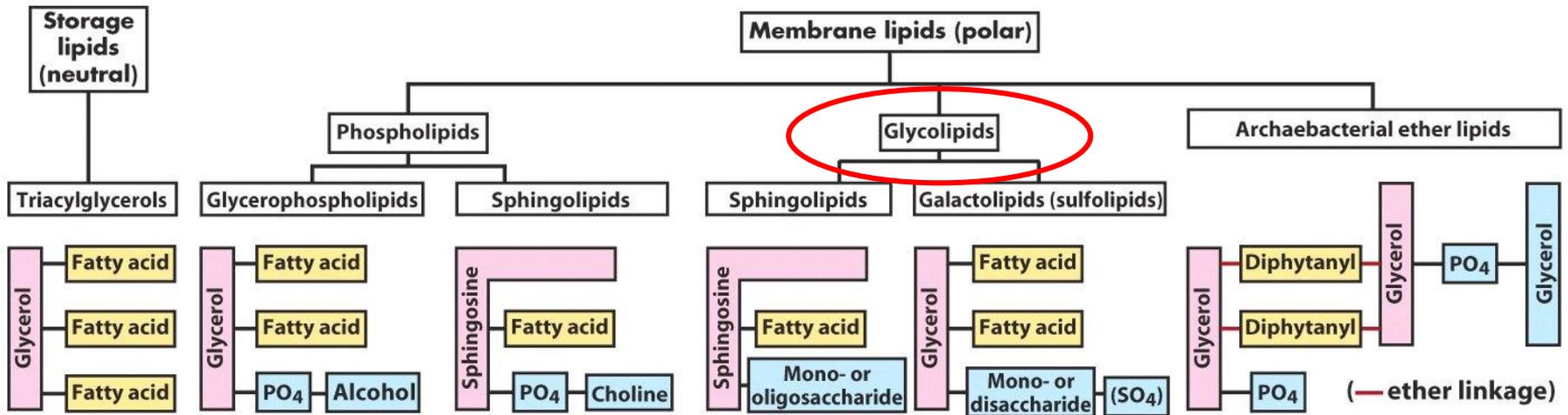


Figure 10-10a
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

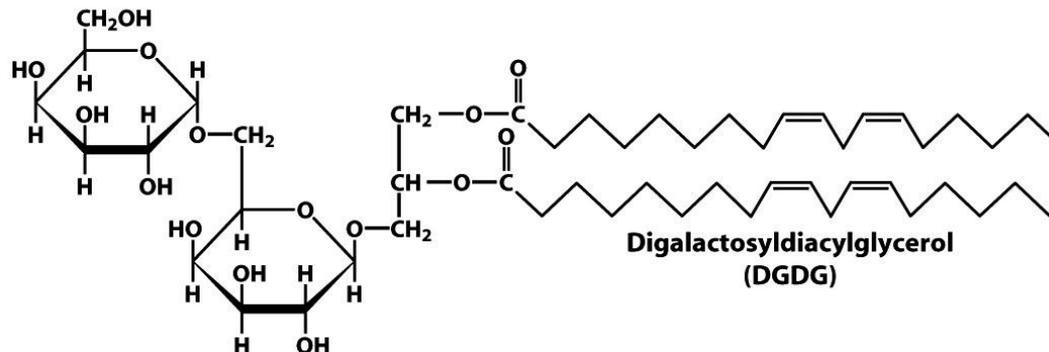
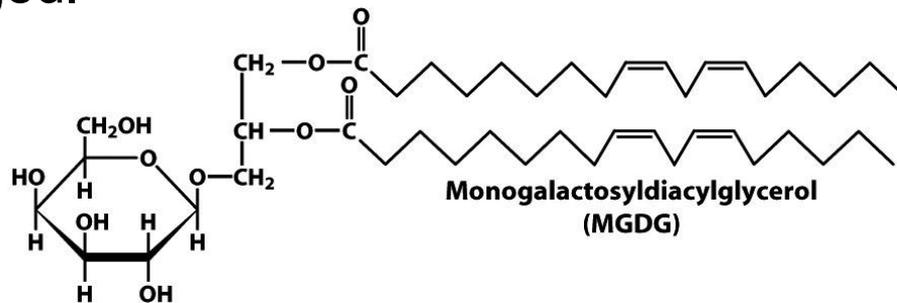
Figure 10-10b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Major Classes of Lipids

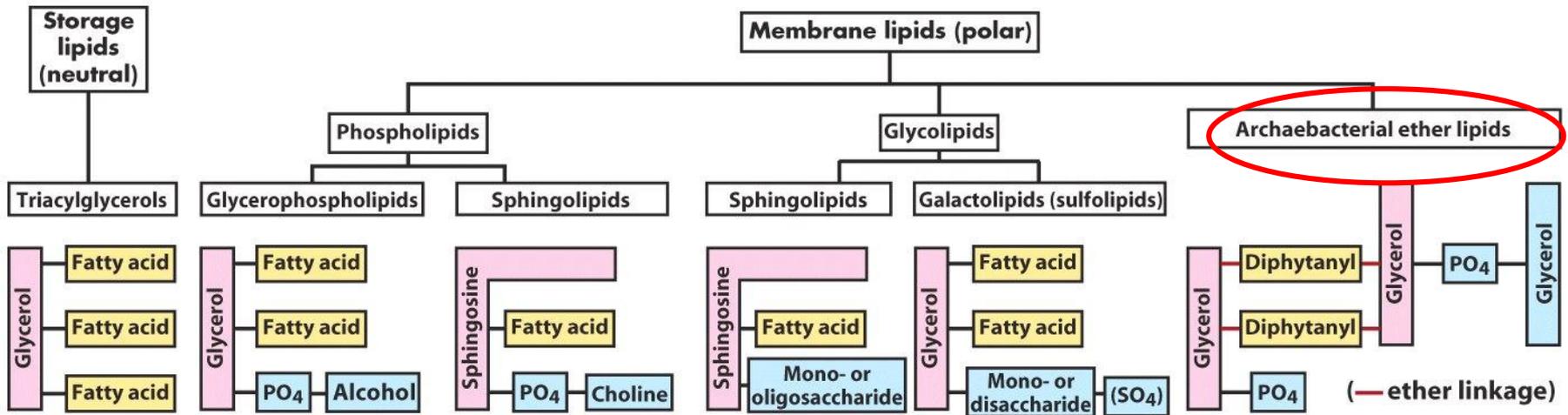


Glycolipids

- **Galactolipids of chloroplast thylakoid membranes.**
- Predominate in plant cells.
- In monogalactosyldiacylglycerols (MGDGs) and digalactosyldiacylglycerols (DGDGs), almost all the acyl groups are derived from linoleic acid, 18:2($\Delta^{9,12}$), and the head groups are uncharged.

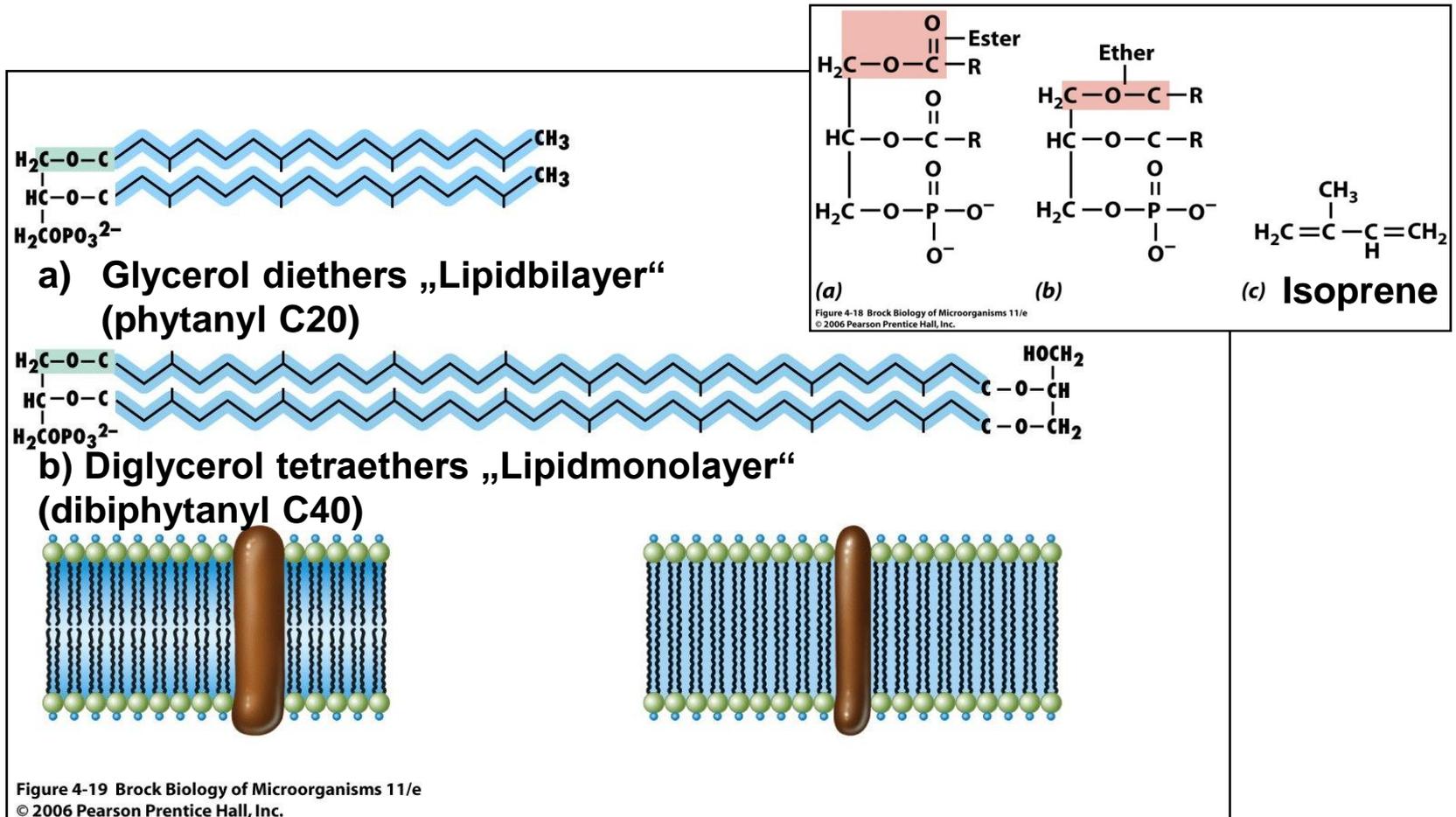


Major Classes of Lipids



Archaeal Membranes

- Attachment to glycerol by ether linkages (no ester linkages!)
- Hydrocarbon: repeating isoprene (C5) units (no fatty acids!)



Lernziel 2

- Phospholipide (Aufbau & Vorkommen)
- Biomembran „Fluid-Mosaik Modell“
- Phospholipasen
- Etherlipide (Archaea)

Lipids as signals, cofactors and pigments

Cholesterol

- **Sterols** are **structural lipids in eukaryotic membranes** (can not be synthesized by Bacteria, not in the mitochondrial membrane !)
- The C-3 hydroxyl group (pink) is the polar head group. For storage and transport of the sterol, this hydroxyl group condenses with a fatty acid to form a sterol ester.

Cholesterol

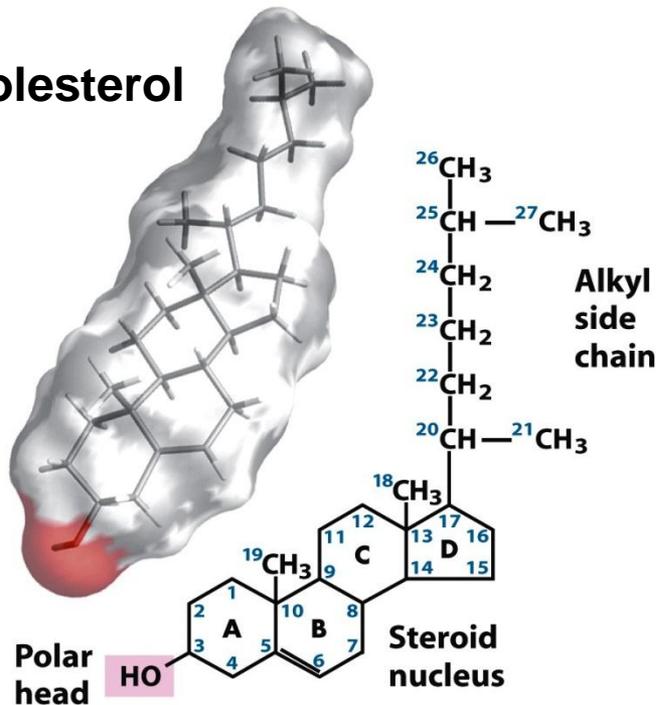
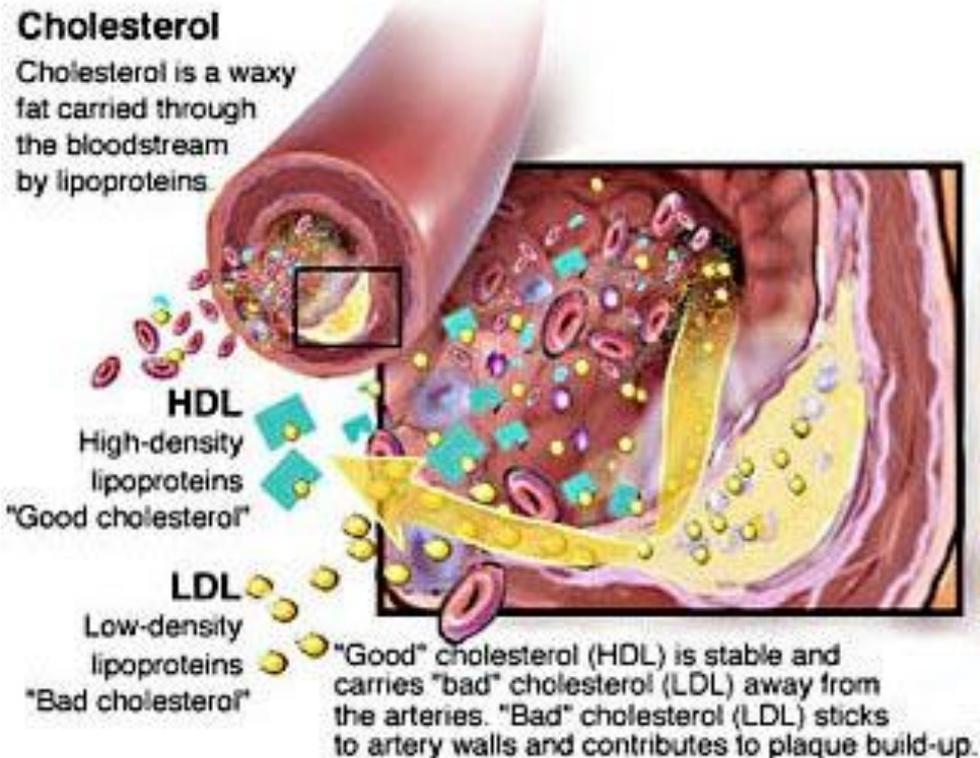
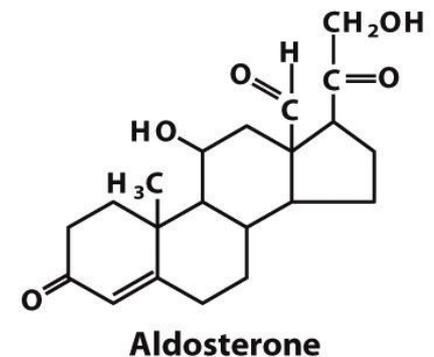
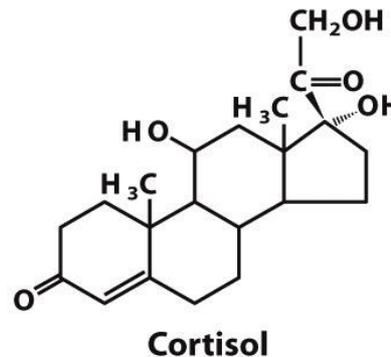
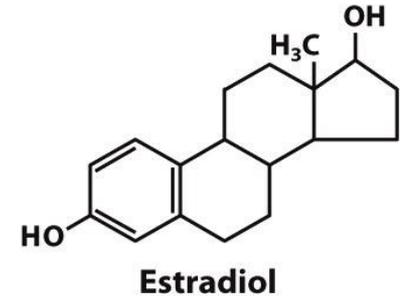
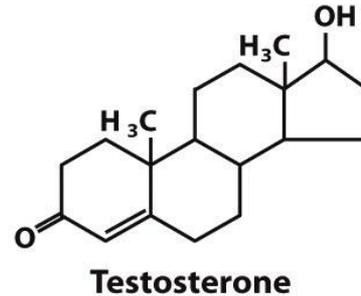


Figure 10-17
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company



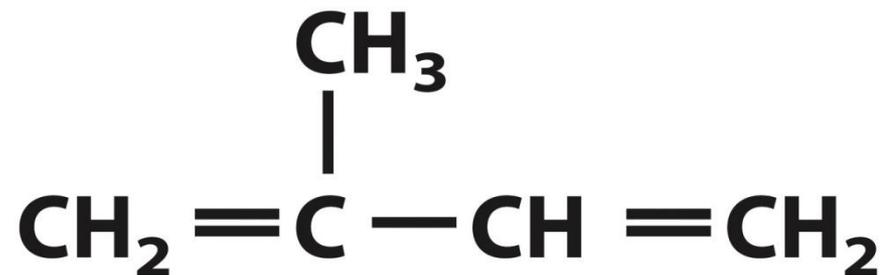
Steroid Hormones Carry Messages between Tissues

- Derived from **cholesterol**.
- **Testosterone**, the male sex hormone, is produced in the testes (Hoden).
- **Estradiol**, one of the female sex hormones, is produced in the ovaries and placenta.
- **Cortisol** and **aldosterone** are hormones synthesized in the cortex of the adrenal gland (Nebennieren); they regulate glucose metabolism and salt excretion, respectively.



Vitamins

- Compounds essential for health of human (vertebrates)
- **Fat soluble vitamins** A, D, E, K
- **Isoprenoid compounds** (condensation of multiple isoprene units).
- Vitamin **D** (D₃ cholecalciferol) and **A** (retinol) serve as hormone precursors.



Isoprene

Vitamin D₃ Production and Metabolism

- This hormone regulates the metabolism of Ca²⁺ in kidney, intestine, and bone.

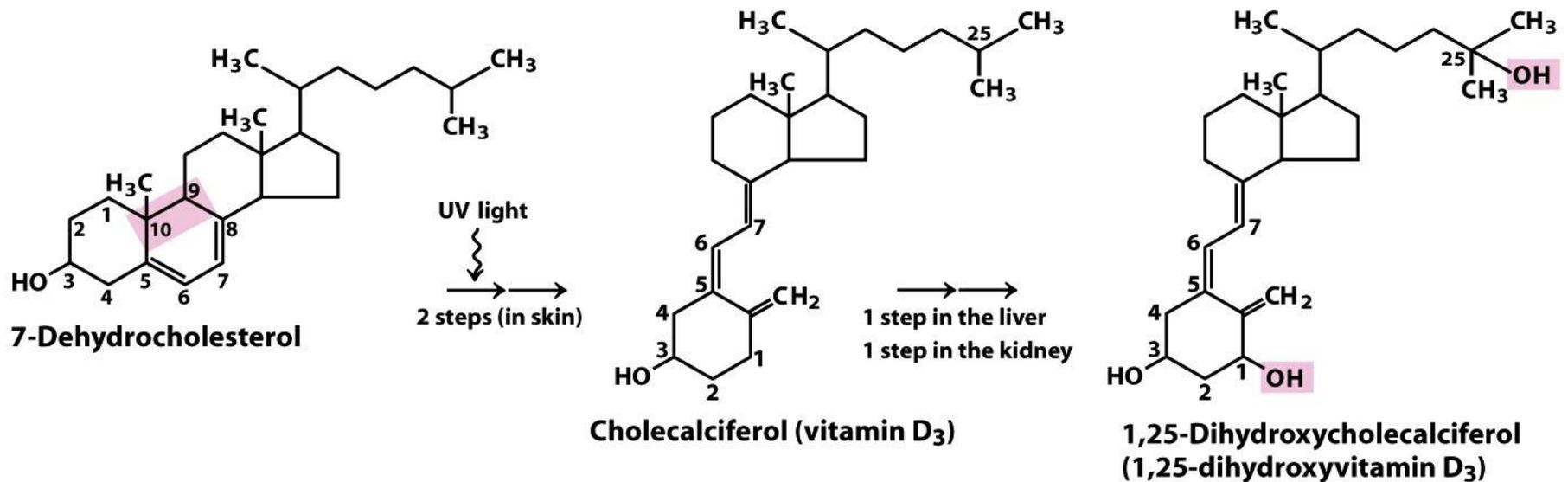


Figure 10-20a

Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

© 2008 W. H. Freeman and Company

Vitamin D₃

- Dietary vitamin D prevents **rickets (Knochenweiche)**, a disease once common in cold climates where heavy clothing blocks the UV component of sunlight necessary for the production of vitamin D₃ in skin.



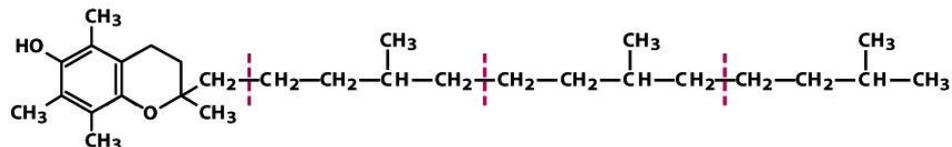
Figure 10-20b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

John Stuart Curry, *The Social Benefits of Biochemical Research* (1943)

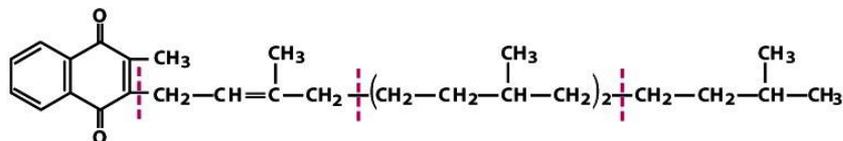
Department of Biochemistry at the University of Wisconsin Madison

Some other biologically active isoprenoid compounds or derivatives

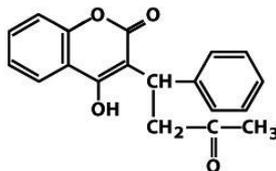
(a)
Vitamin E: an antioxidant



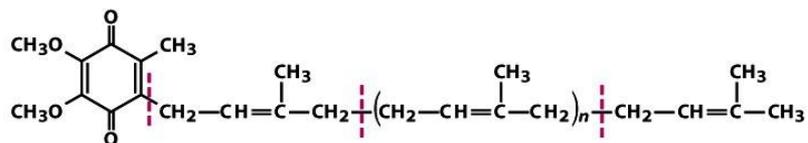
(b)
Vitamin K₁: a blood-clotting cofactor (phylloquinone)



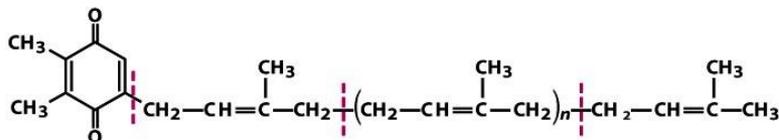
(c)
Warfarin: a blood anticoagulant



(d)
Ubiquinone: a mitochondrial electron carrier (coenzyme Q)
($n = 4$ to 8)



(e)
Plastoquinone: a chloroplast electron carrier ($n = 4$ to 8)



(f)
Dolichol: a sugar carrier
($n = 9$ to 22)

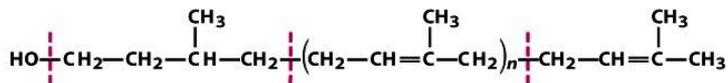


Figure 10-22

Lipids as pigments in plants and bird feathers

- Birds acquire the pigments that color their feathers red or yellow by eating **plant materials that contain carotenoid pigments**, such as canthaxanthin and zeaxanthin.
- The differences in pigmentation between **male** and **female** birds are the result of **differences in intestinal uptake** and **processing of carotenoids**.

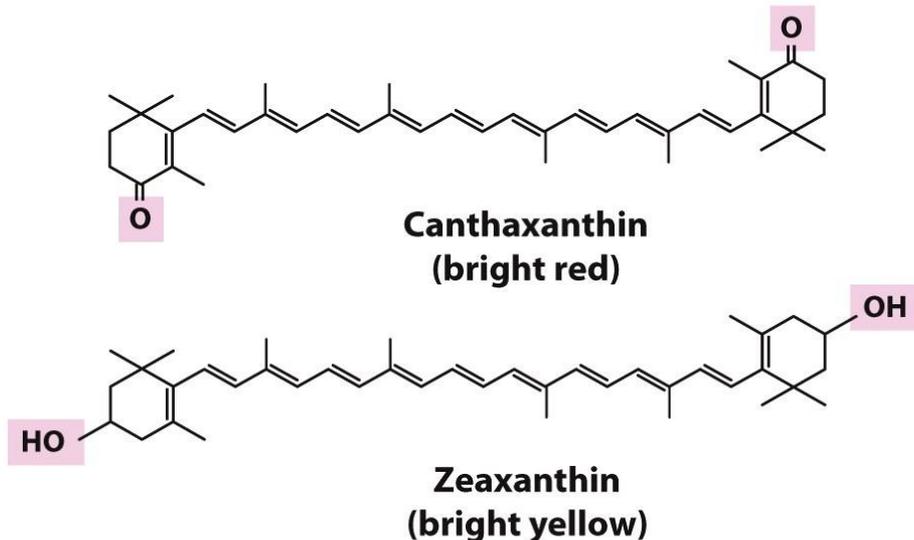


Figure 10-23
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Extraction, Separation, and Identification of Cellular Lipids

- (a) Tissue is homogenized in a chloroform/methanol/water mixture, which on addition of water and removal of unextractable sediment by centrifugation yields two phases.
- Different types of extracted lipids in the chloroform phase may be separated by
 - (b) **adsorption chromatography** on a column of silica gel, through which solvents of increasing polarity are passed, or
 - (c) **thin-layer chromatography (TLC)**, in which lipids are carried up a silica gel-coated plate by a rising solvent front, less polar lipids traveling farther than more polar or charged lipids. TLC with appropriate solvents can also be used to separate closely related lipid species; for example, the charged lipids phosphatidylserine, phosphatidylglycerol, and phosphatidylinositol are easily separated by TLC.

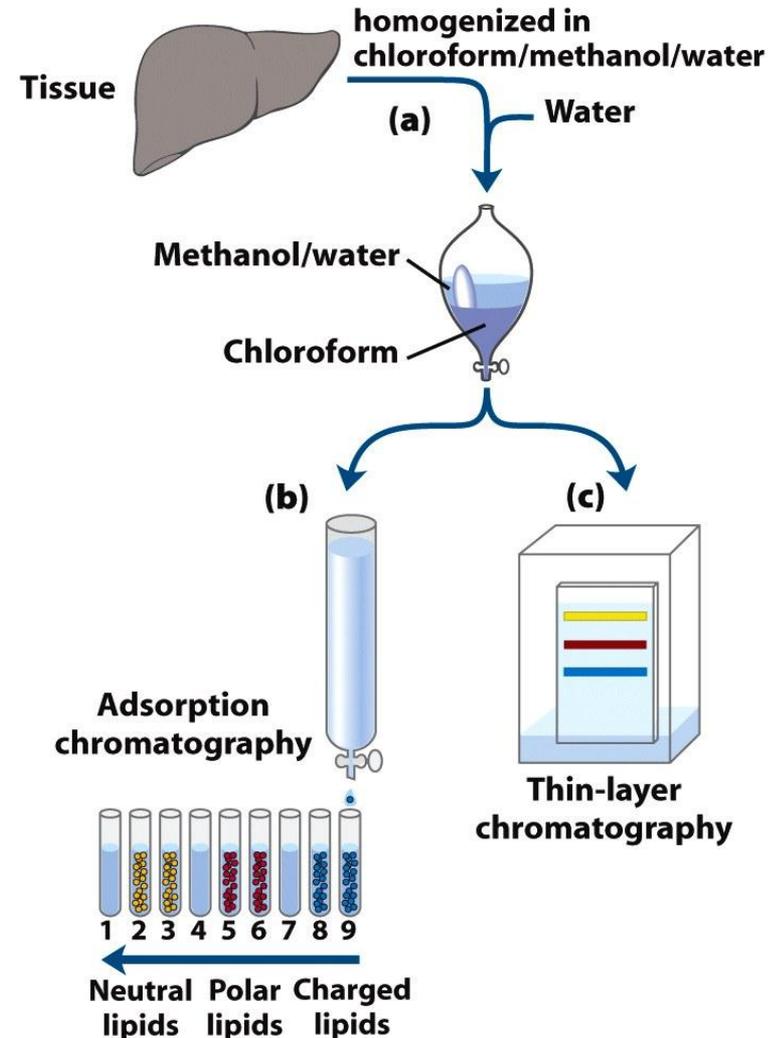


Figure 10-24 part 1

Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

© 2008 W.H. Freeman and Company

Extraction, Separation, and Identification of Cellular Lipids

- For the determination of **fatty acid composition**, a lipid fraction containing ester-linked fatty acids is **transesterified** in a **warm aqueous solution of NaOH and methanol**
 - (d), producing a mixture of fatty acyl methyl esters. These methyl esters are then **separated on the basis of chain length and degree of saturation** by
 - (e) **gas-liquid chromatography** (GLC) or
 - (f) **high-performance liquid chromatography** (HPLC).

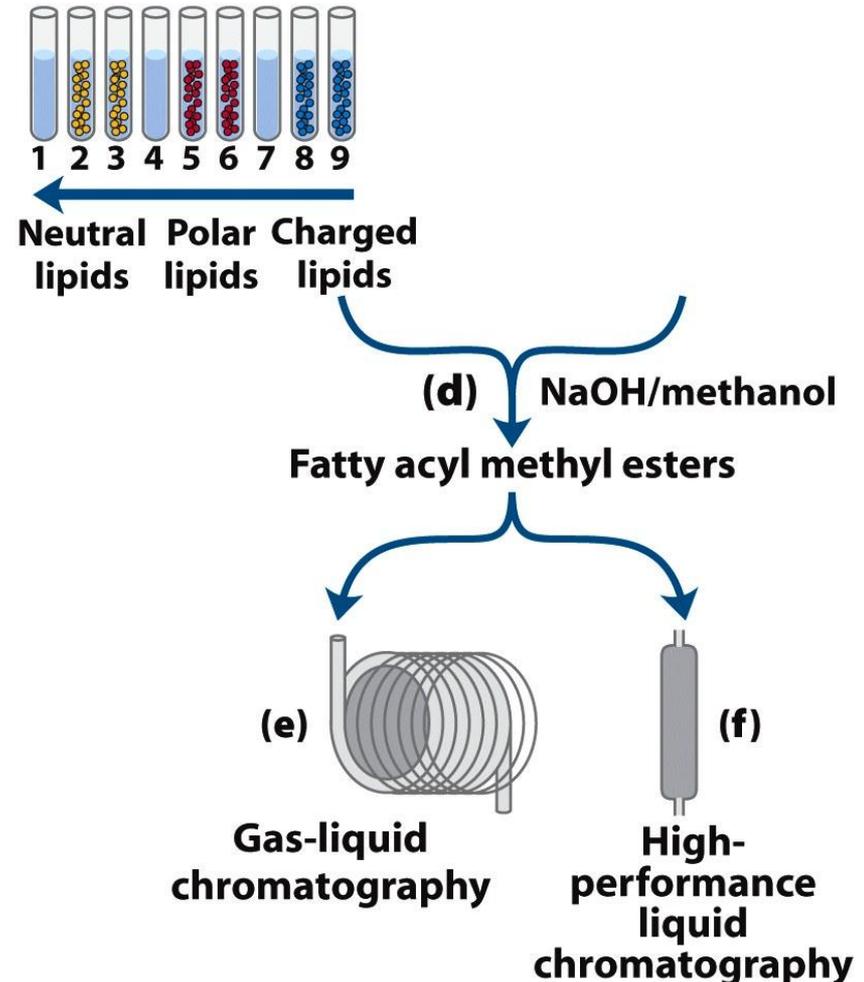


Figure 10-24 part 2
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Extraction, Separation, and Identification of Cellular Lipids

- Precise determination of molecular mass by **mass spectrometry** allows unambiguous identification of individual lipids.

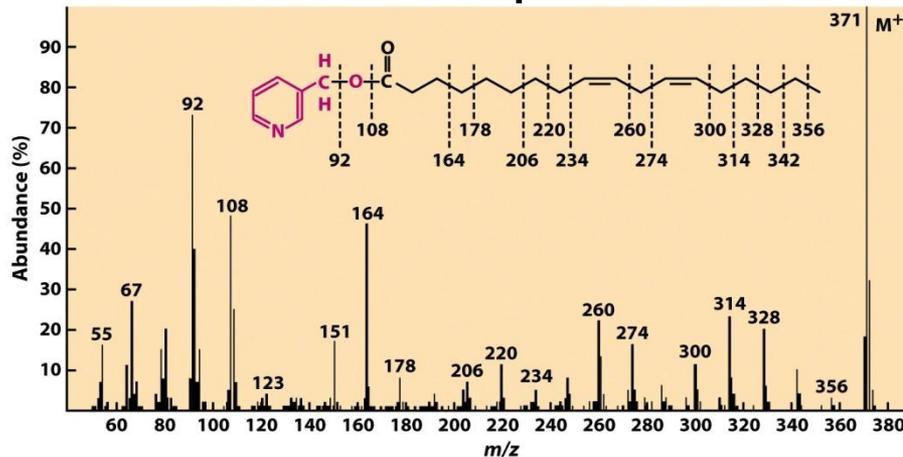


Figure 10-25
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

The derivative shown here is a **picolinyl ester of linoleic acid**—18:2($\Delta^{9,12}$) (M_r 371)—in which the alcohol is **picolinol** (red). When bombarded with a stream of electrons, this molecule is volatilized and converted to a parent ion (M^+ ; M_r 371), in which the N atom bears the positive charge, and a series of smaller fragments produced by breakage of C-C bonds in the fatty acid.

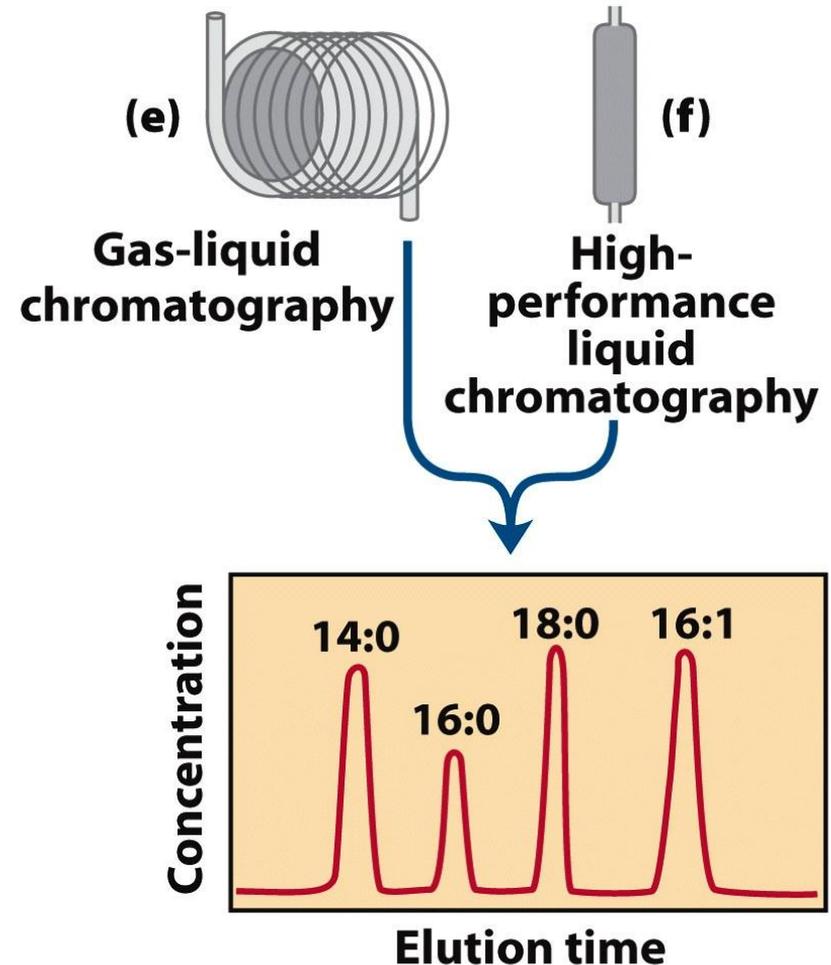


Figure 10-24 part 3
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Lernziel 3

- Steroide (Struktur & Vorkommen)
- Isoprenoidverbindungen
- Lipid-Analyse

Einige Fragen....



➤ Lipide

- 1) Was ist ein Lipid. Geben sie ein Beispiel und nennen sie die entsprechende Funktion.
- 2) Was versteht man unter gesättigten und ungesättigten Fettsäuren. Geben sie jeweils ein Beispiel. Wie verhalten sie sich bei Raumtemperatur?
- 3) Skizzieren und beschreiben sie den Aufbau eines Speicherlipids. Wo kommen diese Verbindungen vor?
- 4) Beschreiben sie den Aufbau eines Wachses. Geben sie ein Beispiel und nennen sie die charakteristischen Eigenschaften.
- 5) Skizzieren und beschreiben sie den Aufbau eines Glycerophospholipids. Wo kommen diese Verbindungen vor?
- 6) Was ist die Besonderheit bei archaealen Membranlipiden?
- 7) Geben sie jeweils ein Beispiel für ein Lipid als Signalmolekül, Cofaktor oder Pigment.
- 8) Wie werden zelluläre Lipide analysiert und identifiziert.