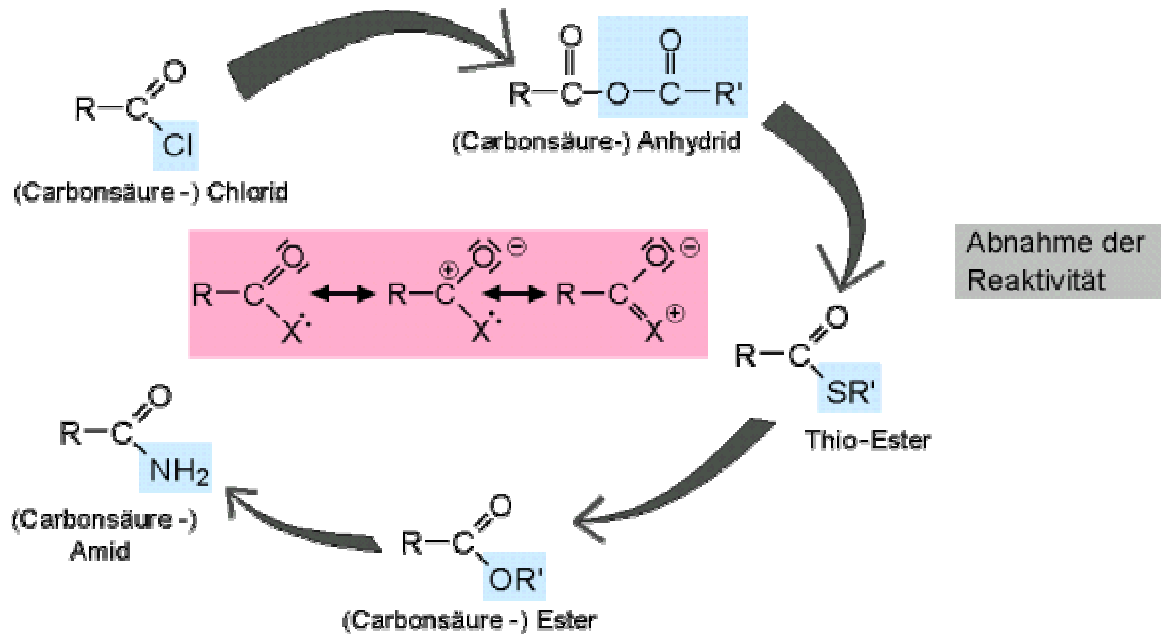


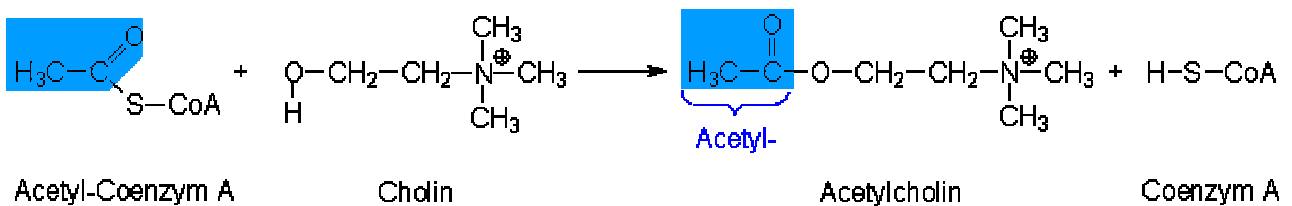
Carbonsäurederivate: Fette - Lipide

Verbindungen, bei denen anstelle der OH-Gruppe ein anderer polarer Rest an das Carbonyl-C gebunden ist, werden **Carbonsäurederivate** genannt. Die Hydrolyse der Derivate führt zur entsprechenden Carbonsäure.



Nucleophile können das Carbonyl-C-Atom der Carbonsäurederivate angreifen. Die Reaktivität der Carbonsäurederivate gegenüber Nucleophilen ist in der Grafik dargestellt. Sie nimmt im Uhrzeigersinn ab. Ein Ester kann also zum Beispiel durch die Reaktion eines Carbonsäurechlorids mit einem Alkohol als Nucleophil hergestellt werden.

Zur Veranschaulichung soll die Reaktion des Thioesters Acetyl-Coenzym A zu einem Ester betrachtet werden. Cholin greift als Nucleophil (Hydroxyl-Gruppe) an.

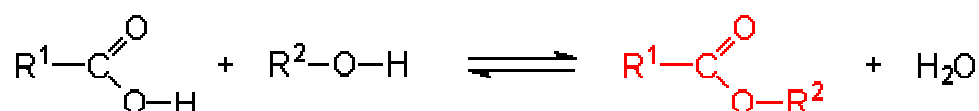


Die Reaktion ist enzymkatalysiert. Acetylcholin dient zur Übertragung von Nervenimpulsen von einer Nervenzelle auf die andere.

▪ Carbonsäure-Ester

Carbonsäure-Ester – häufig einfach als Ester bezeichnet – lassen sich auf verschiedene Weisen herstellen. In Gegenwart starker Säuren lassen sie sich direkt aus Carbonsäuren und Alkohol herstellen.

Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht (Massenwirkungsgesetz). Will man möglichst viel Ester ausbeuten, müssen kontinuierlich die Produkte entfernt werden, damit sich kein Gleichgewicht einstellt. Dies lässt sich z.B. erreichen, indem der gebildete Ester abdestilliert wird.



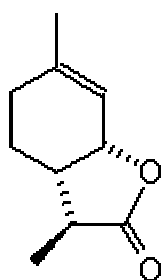
Die Reaktion ist **reversibel**. Mit einem Überschuss an Wasser lassen sich Ester leicht wieder in Carbonsäure und Alkohol spalten (**Esterhydrolyse**).

Unter alkalischen Bedingungen werden Ester irreversibel gespalten. Es bildet sich Alkohol und das Anion der Carbonsäure (das wegen der negativen Ladung keine Nucleophile angreifen lässt).

Eigenschaften und Vorkommen: Niedermolekulare Ester sind leicht flüchtig (es fehlen OH-Gruppen).

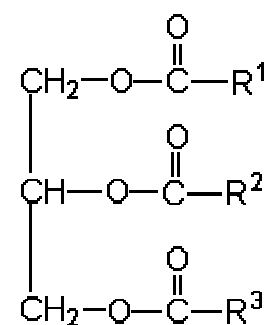


Viele **Aromastoffe** in der Natur sind Ester. Darunter sogar der Weltrekordhalter in Sachen niedriger Geruchsschwellenwert: Weinlacton. Es kann bei einer Konzentration von lediglich 10^{-14} g/l Luft gerochen werden. Lactone sind ringförmige Ester. Sie entstehen, wenn Hydroxy- und Carboxygruppe desselben Moleküls miteinander reagieren.



Weinlacton

Die **Speicherfette** pflanzlicher und tierischer Zellen bestehen aus Glycerin, das mit langkettigen Carbonsäuren, verestert wurde.



Triacylglycerin

Fette - Lipide

Unter dem Begriff **Lipide** werden alle in der Zelle vorkommenden, wenig oder nicht wasserlöslichen Verbindungen zusammengefasst. Sie sind chemisch sehr unterschiedlich, besitzen jedoch alle überwiegend unpolare Moleküle, wobei aber auch polare Gruppen enthalten sein können.

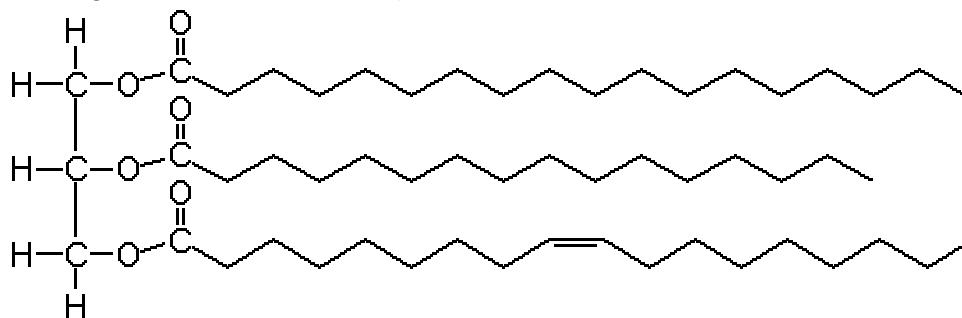
Nach der chemischen Zusammensetzung lassen sich die Lipide in verschiedene Gruppen einteilen. Die wichtigsten sind hier mit Beispielen angegeben:

- Kohlenwasserstoffe (Squalen, Carotinoide)
- Steroide (Cholesterin, Steroidhormone)
- **Wachse**
- **Neutralfette (Mono-, Di- und Triacylglyceride)**
- Phospho-Glycerolipide (Lecithin)
- Sphingolipide (Cerebroside, Ganglioside, Sphingomyeline, Ceramide)

▪ Neutralfette

Ester aus Glycerin und bis zu drei Fettsäuren werden als **Neutralfett** bezeichnet. Im Gegensatz zu den Phospholipiden besitzen sie keine dissoziierenden Gruppen, sind also stets ungeladen und praktisch wasserunlöslich.

In der Natur kommen sie meist als Gemische vor, d.h. in natürlichen Fetten sind mehrere unterschiedliche Fettsäuren mit Glycerin verestert. Sie unterscheiden sich, je nach Zusammensetzung, deutlich in ihrem Schmelzbereich: Es finden sich feste, halbfeste oder flüssige Fette (letztere werden auch als "fette Öle" - in Abgrenzung zu den Mineralölen = Kohlenwasserstoffgemischen bezeichnet).



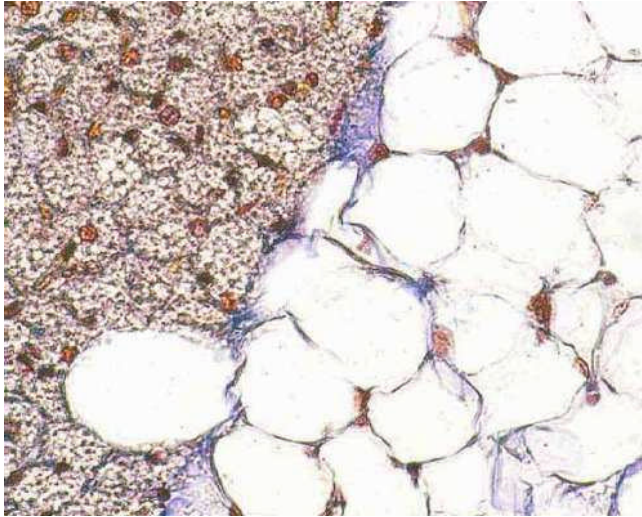
<http://www.zum.de/Faecher/Materialien/beck/12/bs12d.htm?bs12-22.htm>

Fettzellen

Histologie

Im Fettgewebe werden Triacylglyceride als Energiereserven gespeichert. Fettgewebe finden sich vor allem in der Unterhaut, aber auch bei inneren Organen, z.B. den Nieren. Die **weißen Fettzellen** dienen in erster Linie der Speicherung der energiereichen Fette. Ihr Zytoplasma ist fast vollständig von einer fetthaltigen Vakuole ausgefüllt, aus der die Fette sehr schnell wieder mobilisiert werden können. Der Zellkern liegt abgeflacht im Zytoplasmasaum. Im **braunen Fettgewebe** findet überwiegend der Fettstoffwechsel zur Erzeugung von Wärme statt. Hier besitzen die Zellen mehrere kleine fetthaltige Vakuolen, der Zellkern ist rundlich und liegt in der Mitte der Zelle.

<http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/carbonyl/fette3.html>



**Fettgewebe der Niere
(Ratte)**
128fache Vergrößerung,
Hopa-Färbung

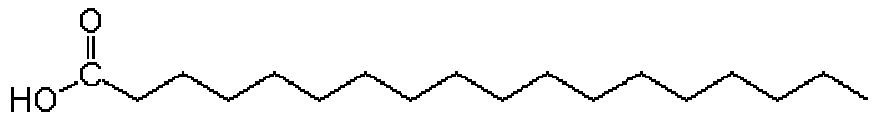
▪ Fettsäuren

Alle Carbonsäuren, die in Fetten auftreten, werden allgemein als Fettsäuren bezeichnet. Kurzkettige Fettsäuren (z.B. Buttersäure) sind aber eher selten bzw. treten erst bei Abbauprozessen auf. Die wichtigsten Fettsäuren besitzen Kettenlängen von 16 bis 20 C-Atomen und bis zu vier Doppelbindungen. An den Doppelbindungen liegt stets *cis*-Konfiguration vor.

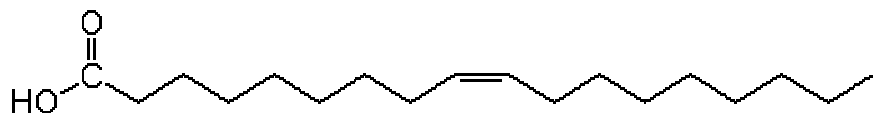
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$



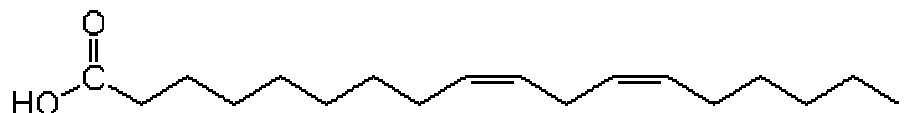
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$



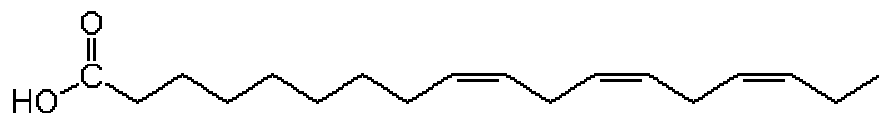
Ölsäure
(Omega-9-
Fettsäure) $C_{18}H_{34}O_2$



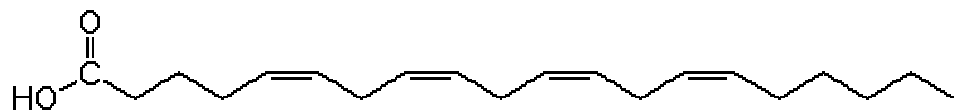
Linolsäure
(Omega-6-
Fettsäure) $C_{18}H_{32}O_2$



Linolensäure
(Omega-3-
Fettsäure) $C_{18}H_{30}O_2$



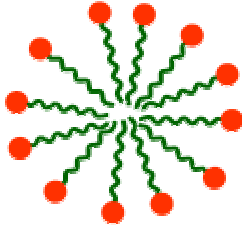
Arachidonsäure $C_{20}H_{32}O_2$



<http://de.wikipedia.org/wiki/Omega-3-Fetts%C3%A4ure>

▪ Fettverseifung - Verseifung

Wie alle Ester, können auch Fette durch Laugen gespalten werden. Es entstehen Glycerin und Salze der Fettsäuren. Diese Salze wirken als Seifen, die Reaktion nennt man daher **Verseifung**.



Micelle

Seife ist in Wasser löslich. Es bilden sich dabei **Micellen** aus:

kugelförmige Zusammenlagerungen, bei denen die unpolaren Kohlenwasserstoffketten der Fettsäuremoleküle nach innen weisen, die geladenen Carboxylatgruppen nach außen in das wässrige Medium.

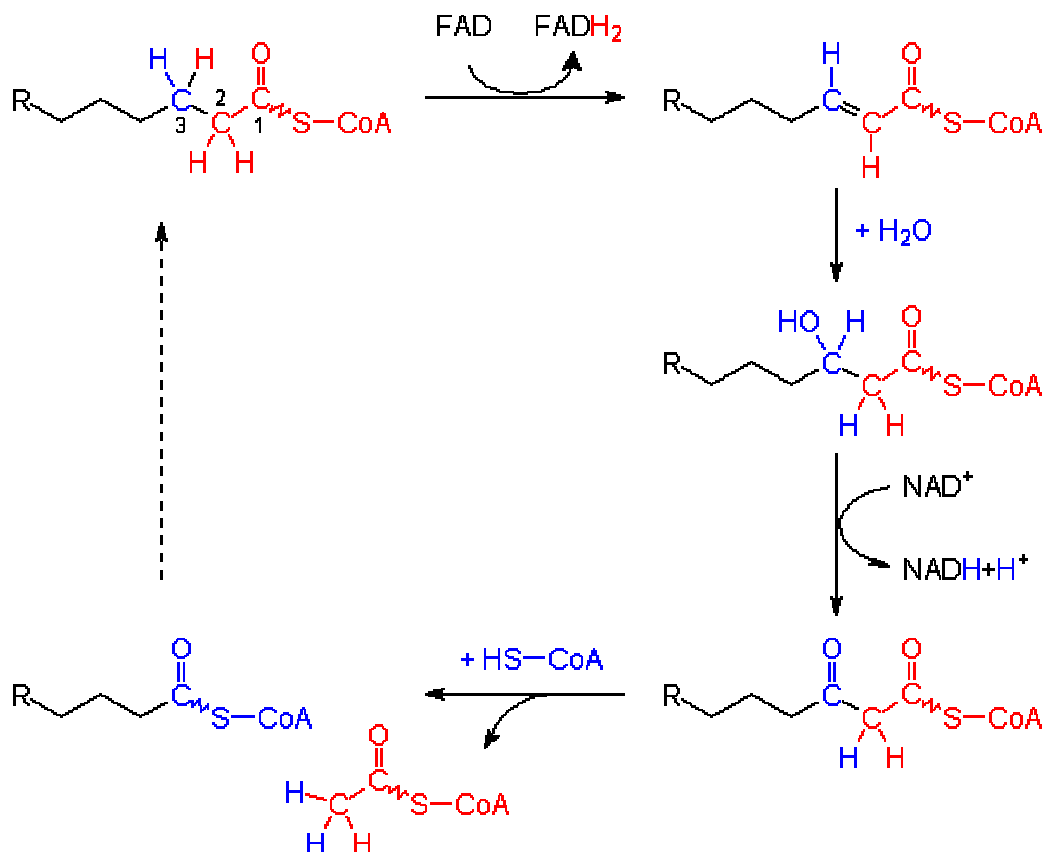
Wird zu einer Seifenlösung eine Säure gegeben, werden die Carboxylatgruppen protoniert. Es entstehen die freien Fettsäuren. Diese sind in Wasser nicht löslich, die Fettsäuren fallen aus.



β-Oxidation

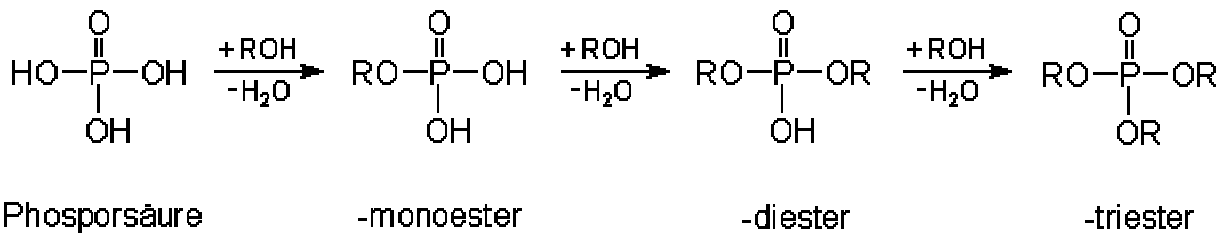
Biochemie

Die Fettsäuren werden zur Energiegewinnung durch die β-Oxidation abgebaut. Dazu wird die Fettsäure zunächst an Coenzym A gebunden und dann am C-Atom 3 schrittweise oxidiert. Im letzten Schritt wird unter Bindung eines neuen CoA ein Acetyl-CoA abgespalten. Zurück bleibt eine um zwei C-Atome verkürzte Fettsäure, die einem neuen β-Oxidations-Zyklus unterworfen werden kann. Auch hierbei wird wieder Acetyl-CoA abgespalten und der Prozess so lange wiederholt, bis die gesamte Kette zu Acetyl-CoA abgebaut wurde (bei geradzahligen Fettsäuren) oder aber ein Propionyl-CoA übrig bleibt. Das gebildete Acetyl-CoA wird dann in den Citrat-Zyklus eingeschleust und dort letztlich zu CO₂ und Wasser umgesetzt.

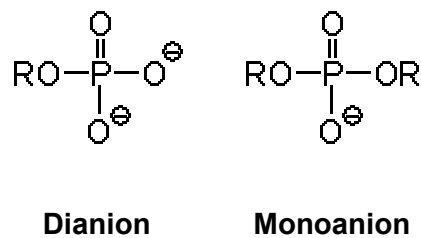


Phosphorsäure-Ester

Phosphorsäure lässt sich wie Carbonsäuren mit **Alkoholen verestern**.



Bei den üblichen pH-Werten der Zelle liegen die **Mono- und Diester als Anionen** vor. Sie werden deshalb meistens auch als Anion gezeichnet.



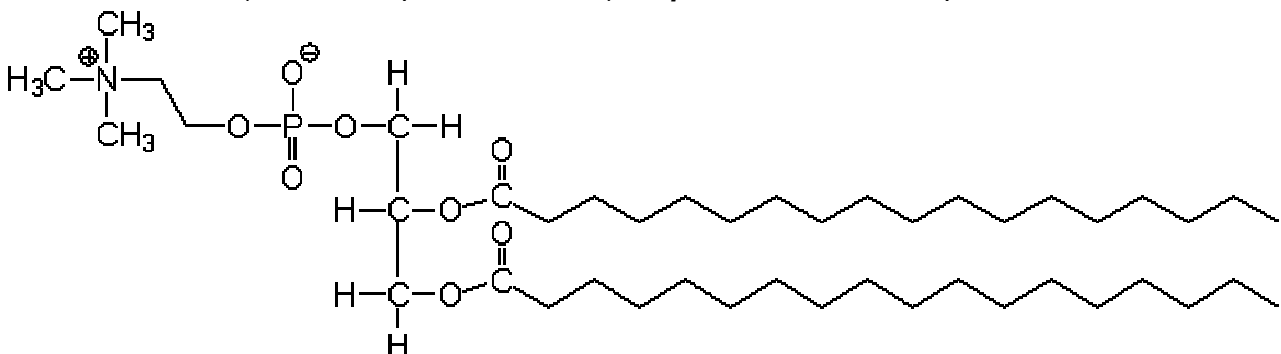
Die negative Ladung am Phosphorsäurerest verhindert den Angriff von Nucleophilen wie Wasser oder Hydroxid-Ionen (OH^-), das heißt: Solange keine Enzyme ins Spiel kommen sind Phosphorsäure-Ester relativ stabil.

▪ **Phospholipide: Lecithin - Kephalin**

Lipide müssen nicht völlig unpolar sein, es können auch polare Gruppen, beispielsweise Phosphatreste, enthalten sein. Diese Moleküle bezeichnet man als **Phospholipide**. Die meisten Phospholipide gehören zur Gruppe der **Phosphoglyceride**. Hier sind an einem Glycerinrest - im Gegensatz zu den Neutralfetten - nur zwei Fettsäuren gebunden. Die dritte OH-Gruppe trägt einen Phosphatrest, der mit einer Alkohol-Komponente (Cholin, Ethanolamin, Serin oder Inositol) verestert ist. Ist, wie in der Abbildung dargestellt, ein **Cholin-Molekül** gebunden, handelt es sich um ein **Lecithin** (Phosphatidylcholin).

Ähnlich wie die Salze der Fettsäuren, bilden auch Phospholipide in wässriger Lösung Micellen, Vesikel und Membranen. Die Membranen in den Zellen sind überwiegend aus Phospholipiden aufgebaut

Lecithin-Molekül (Alkoholkomponente: Cholin); **Kephalin**: Aölkoholkomponente: Ethanolamin



Zellmembran

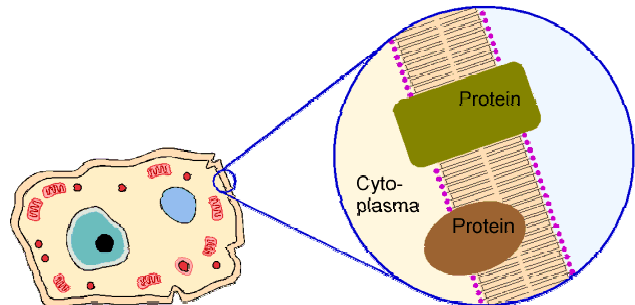
Biochemie

Biologische Membranen bestehen überwiegend aus Doppelschichten von **Phospholipiden**. Die Membranen trennen in der Regel zwei wässrige Lösungen, beispielsweise bei der Zellmembran das Cytoplasma der Zelle von der "Außenwelt".

Die Lipide sind so angeordnet, dass die unpolaren Kohlenwasserstoffreste sich zusammenlagern, die polaren Gruppen weisen ins Innere der Zelle bzw. nach außen.

In die Lipid-Doppelschicht der Zellmembran sind Proteine eingelagert. Diese können u. a. die Membran durchdringen (z.B. Ionenkanäle, Rezeptoren, Transportproteine) oder in ihr verankert sein

Auch in einer Zelle finden sich verschiedene Membranen, die einzelne Zellorganellen wie den Zellkern, Mitochondrien und Lysosomen abgrenzen, sowie ein umfangreiches Membransystem bestehend aus Endoplasmatischem Retikulum und Golgi-Apparat.



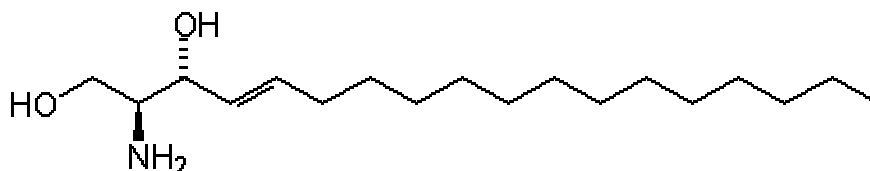
http://www.univie.ac.at/VascBio/schmid/Block%203_Physio_4seitig.pdf

sonstige Lipide

Biochemie

Außer den Neutralfetten und den Phosphoglyceriden treten im Organismus, besonders in den Membranen, weitere Lipide auf.

Spingomyeline gehören zur Gruppe der [Phospholipide](#) und der [Spingolipide](#). Bei den **Spingomyelinen** ersetzt ein **Spingosin-Molekül** das Glycerin und eine Fettsäure. An die C2-Aminogruppe des Spingosin-Moleküls ist eine [Fettsäure](#) über eine [Amidbindung](#) verknüpft und an die C1-Hydroxylgruppe ein [Phosphatgruppe](#) über eine Phosphoesterbindung. Analog zu den [Phosphoglyceriden](#) kann diese Phosphatgruppe mit einem weiteren Alkohol verestert sein. Beispiele für diese Alkohole sind [Ethanolamin](#) oder [Cholin](#)



Spingosin

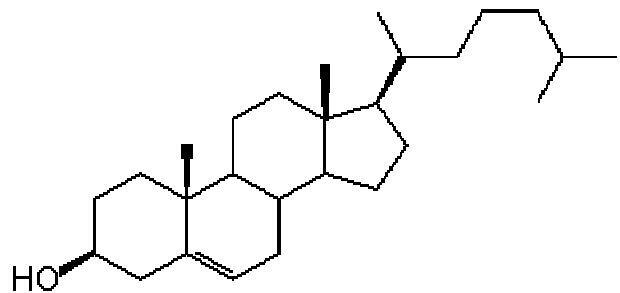


[Spingolipide](#) setzen sich aus einem hydrophilen Kopf und zwei hydrophoben Kohlenwasserstoffschwänzen zusammen,

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Phosphorsäure bzw. Phosphat
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Ethanolamin Baustein von Phospholipiden, Vorstufe von Cholin
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Cholin Baustein von Phospholipiden

In Lipid-Molekülen können als polare Komponente auch Zuckermoleküle vorkommen, man spricht dann von **Glyco-Lipiden**.

Auch **Cholesterin** wird zu den Lipiden gezählt, da es sich hierbei ebenfalls um eine unpolare biogene Substanz handelt - auch wenn hier ein völlig anderer chemischer Aufbau vorliegt.



Wachse

Exkurs

Bei den (echten = natürlichen) Wachsen handelt es sich um **Ester aus Fettsäuren und langkettigen Alkoholen (Fettalkoholen)**. Wachse können von Pflanzen oder Tieren gewonnen werden.

Bienenwachs besteht vor allem aus Estern des Myricylalkohols (1-Triacontanol, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$).

Aus dem **Walrat** (einer weißen, wachsartigen Masse aus den Kopfhöhlen und dem Rückgratknochen des Pottwals) erhält man durch Auspressen das Spermöl. Dieses enthält bis zu 75% Wachsester mit hohem Anteil ungesättigter Fettsäuren und Alkohole.

Eine ähnliche Zusammensetzung hat das **Jajoba-Öl**, das aus von einem in der nordamerikanischen Sonora-Wüste vorkommenden Buchsbaumgewächs (*Simmondsia chinensis*) stammt. Es wird überwiegend für Kosmetika verwendet.

Von den Wedeln der Brasilianischen Fächerpalme (*Copernica prunifera*) und der Carnaubapalme (*Copernica cerifera*) kann man das **Carnaubawachs** gewinnen. Es besteht zu 85% aus Wachsestern und ist relativ hart. Carnaubawachs kommt sowohl als Überzugsmittel für Süßwaren, als auch für Polituren zum Einsatz.