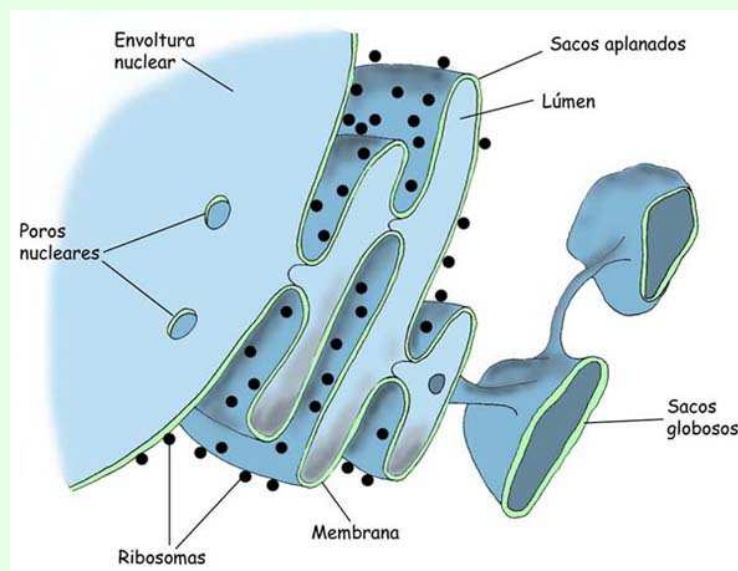


UNIDADE 4. MOLÉCULAS ORGÁNICAS: LÍPIDOS.

CONTIDOS

LÍPIDOS

1. OS LÍPIDOS:
 - a) Concepto. Composición química.
 - b) Clasificación
2. ÁCIDOS GRAXOS
3. LÍPIDOS SAPONIFICABLES.
4. LÍPIDOS NON SAPONIFICABLES
5. PAPEL BIOLÓXICOS DOS LÍPIDOS.



Reticulo endoplasmático celular.
Estructura na que os lípidos son esenciais

1. OS LÍPIDOS

a) Concepto. Composición química.

Baixo a denominación de LIPIDOS englobanse unha serie de sustancias químicas moi variadas formando un grupo heteroxéneo de moléculas orgánicas . Teñen en común que están compostas de Carbono (C) Hidróxeno (H) e Osíxeno (O), podendo conter outros elementos como Fósforo (P), Nitróxeno (N) e Xofre (S), e ademais os lípidos:

- a) Non son solubles en auga,
- b) Son solubles en disolventes orgánicos:
acetona, éter, cloroformo, metanol,...etc,
- c) Son untuosos ao tacto,
- d) Son pouco densos, chegando a aboiar na auga.



2. Clasificación.

Calisquer clasificación dos lípidos encerra certa arbitrariedade, tanto si se funda sobre as propiedades físicas , como sobre a estrutura, reaccións químicas, orixen ou función biolóxica...etc. Unha das clasificacións basease na súa estrutura molecular e divide aos lípidos en tres grupos:

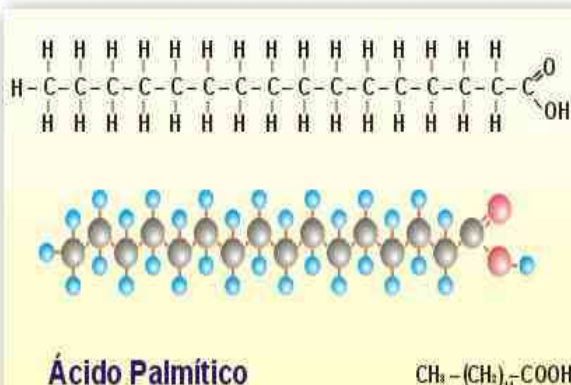
Ácidos graxos	SATURADOS	
	INSATURADOS	Monoinsaturados Poliinsaturados
Lípidos saponificables (con ácidos graxos)	Simples (HOMOLÍPIDOS)	Triacilglicéridos ou graxas Ceras
	Compostos (HETEROLÍPIDOS)	Fosfolípidos
		Esfingolípidos, glicolípidos, proteolípidos
	Compostos (HETEROLÍPIDOS)	Esteroides, terpenos
Lípidos non saponificables (sen ácidos graxos)		

2. ACIDOS GRAXOS.

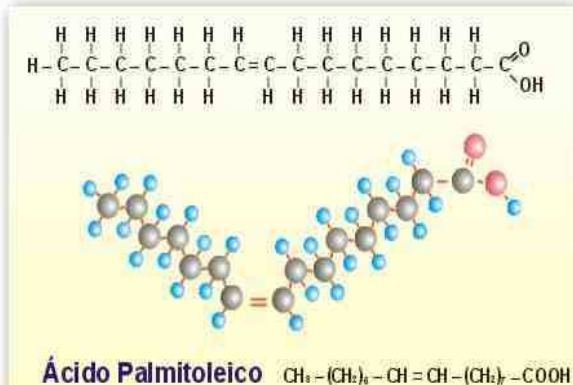
Os ácidos graxos constitúen a unidade esencial das moléculas lipídicas. Son pouco abundantes en estado libre e **obteñense por hidrólise de lípidos**. Coñécense entre 70-100 ácidos graxos, sendo esenciais unicamente tres para a especie humana, xa que non poden sintetizarse (linoleico, linolénico e araquidónico). Están formados por cadeas máis ou menos longas de átomos de carbono, xeralmente de número par, case sempre abertas e levan un grupo carboxilo (-COOH). As cadeas poden ser **saturadas si teñen enlaces simples** entre os carbonos (C-C) e **insaturadas si presentan un ou máis enlaces dobres ou triples**. A función dos ácidos graxos é sobretudo de carburantes metabólicos, a súa oxidación nas mitocondrias libera moita enerxía.

Diferencias principais entre os ácidos graxos saturados e insaturados

Ácidos graxos saturados



Ácidos graxos insaturados



Os ácidos graxos **saturados** carecen de dobres enlaces, poseen puntos de fusión altos e forman parte das graxas **sólidas** de orixe animal. Están no chocolate, manteca de cacao, aceite de palma..etc.

Acido	Fórmula	P. Fusión °C
Láurico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	44.2
Palmítico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	63.1
Estearico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	69.6
Araquídico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	76.5

A disposición espacial é en zig-zag.

Os ácidos graxos **insaturados** presentan un ou máis dobres enlaces, neste último caso coñécese como **poliinsaturados**. Os puntos de fusión son baixos ou moi baixos e forman parte das graxas **líquidas** - aceites- , os principais son :

Acido	Fórmula	Punto Fusión °C
Oleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	13.4
Linoleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	-5
Araquídónico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	-49.5

A disposición espacial ao ter dobres enlaces ríxidos fai que a cadea cambie de dirección e se retorza.

Propiedades Físico-Químicas dos ácidos graxos:

Temos que distinguir entre os:

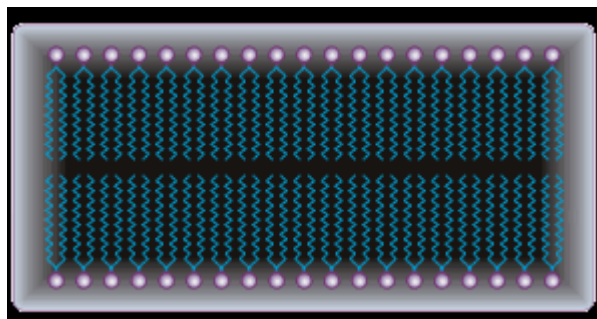
a) Ácidos graxos inferiores.	b) Ácidos graxos superiores.
<p>Compostos de poucos átomos de carbono que <u>son solubles en auga e que dan solucións de sabor agrio</u> como o acedo cítrico das naranxas e o acético do vinagre, o ácido láctico da leite agria, o acedo málico das mazas e peras,...etc. Moitos acedos graxos inferiores son produtos intermedios do metabolismo.</p>	<p>Presentan 16 ou máis átomos de carbono que están combinados coa glicerina formando as graxas e lipoides, sendo <u>insolubles en auga</u>:</p>

Punto de fusión	Isomería cis-trans	Reaccións dos ácidos graxos : <u>Esterificación</u>
<p>O punto de fusión depende da lonxitude da cadea e do número de insaturacións que presente.</p> <p>. Os ácidos grasos saturados poseen puntos de fusión altos (<i>ver taboa arriba</i>) e forman parte das graxas sólidas.</p> <p>Os non saturados con puntos de fusión máis baixos (<i>ver táboa arriba</i>) forman parte das graxas líquidas ou aceites</p>	<p>Na configuración cis os restos R_1 e R_2 da cadea alifática (cadeas de $CH_3-CH_2-\dots$) sitúanse <u>ao mesmo lado do dobre enlace.</u></p> $ \begin{array}{ccc} R_1 & & H \\ & C & \\ & \parallel & \\ & C & \\ R_2 & & H \end{array} $ <p>Na configuración trans os restos R_1 e R_2 <u>dispoñense en lados contrarios</u></p> $ \begin{array}{ccc} R_1 & H & \\ & C & \\ & \parallel & \\ & C & \\ H & R_2 & \end{array} $	<p>Os ácidos graxos únense con alcooles dando un éster e auga, esta reacción recibe o nome de esterificación. Moitos lípidos son ésteres de ácidos graxos</p> <ul style="list-style-type: none"> Autooxidación . <p>Algunhos ácidos grasos – insaturados – podense oxidar espontaneamente, orixinando aldeídos.</p> <p>O oleico por acción do aire, humidade e luz oxidase no dobre enlace e formanse aldeídos e cetonas de olor desagradable (enranciamiento das graxas).</p>

Comportamento dos ácidos graxos en medio acuoso :

CARÁCTER ANFIPÁTICO (bipolaridade).

Os ácidos graxos son moléculas bipolares ou anfipáticas (amphi en grego quere dicir dobre), en disolución acuosa poden dissociarse como calisquer acedo debil. Aínda que son insolubles en auga, o que en realidade sucede é que o acedo graxo ten unha **zona polar** (cabeza) formada polo grupo carboxilo(-COOH) de carácter hidrófilo (amante da auga),e unha **zona apolar** (cola) formadas pola cadea hidrocarbonada con grupos metilo (-CH₃) e metileno (-CH₂), que son lipófilos e hidrófobos (rechazan a auga) . Cando o acedo graxo esta na auga dispónse de maneira que o grupo hidrófilo (polar) está en contacto coa auga e aquí poden formarse enlaces de hidróxeno entre o acedo graxo e a auga e os grupos lipófilos están fora da auga podendo establecer **enlaces de van der Waals** con cadeas semellantes (esto sucede co aceite, petróleo,...etc). O resultado final é que poden formar monocapas, bicapas e micelas ou pequena esferas..

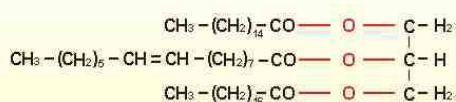


Bicapa lipídica con extremos hidrófilos
e dobre capa central hidrófoba: carácter anfipático

Lípidos que por hidrólise orixinan ácidos graxos e por quentamento con alcalís dan xabón. Quimicamente son ésteres, podendo distinguír Homolípidos e Heterolípidos.

3. LIPIDOS SAPONIFICABLES

Formación de un triglicérido



TRI-ACIL-GLICÉRIDO

a) LIPIDOS SIMPLES OU HOMOLIPIDOS: Triacilglicéridos ou graxas

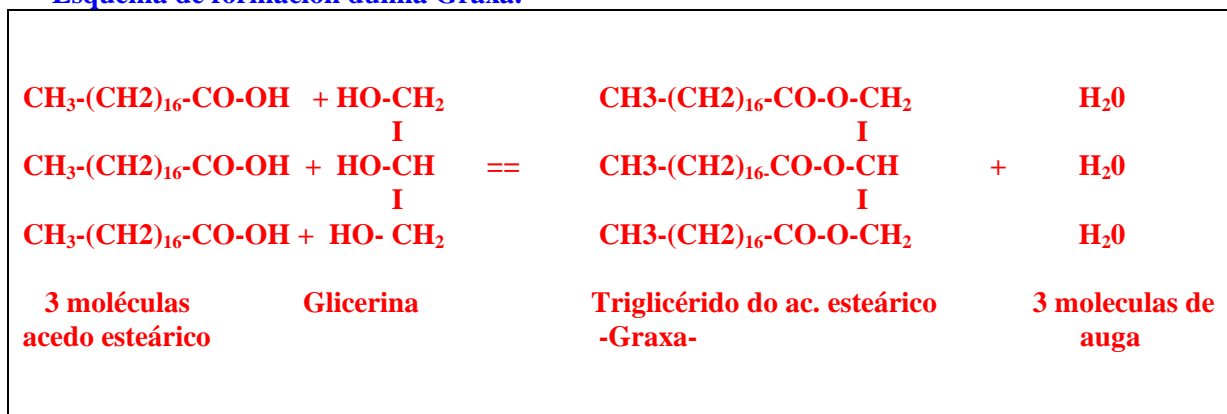
As moléculas orixinadas por esterificación de 1, 2 ou 3 ácidos graxos coa glicerina coñécense como **Acilglicéridos** (mono, di ou triacilglicéridos). Tamén se denominan glícidos, graxas neutras ou graxas simples

As graxas son os lípidos máis abundantes da natureza.. Quimicamente son ésteres da glicerina

(alcohol de fórmula $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) con diferentes acedos graxos de catro ou mais átomos de carbono, consideranse triglicéridos (ou

triacilglicéricos) dos acedos graxos superiores, insolubles en auga.

Esquema de formación dunha Graxa.



A esterificación realízase por reacción do grupo OH do C carboxílico co OH alcohólico, coa perda de 3 moléculas de auga. As tres moléculas de acido graxo poden ser iguais ou distintas, aumentando así a posibilidade de obter distintos triglicéridos, si os tres acedos graxos son iguais chámanse *simples* e si son distintos *mixtos*.

Os triacilglicéridos que a temperatura ambiente son líquidos coñécense co nome de aceites.

Estes son de orixe vexetal. O de orixe animal -sebos e mantecas- son sólidos ou semisólidos.



Os triacilglicéridos son importantes como reserva enerxética en células vexetais e animais, o seu rendemento enerxético de 9,4 cal/g é máis do dobre que o dos glúcidos. As graxas como substancias de almacenamento de enerxía ocupan moito menos espazo e pesan menos que os glúcidos.

A acumulación de graxa debaixo da piel nos animais ten a función de aillante térmico (animais que viven en ambientes frios: baleas, focas,...etc) e amortiguador de golpes.

CÉRIDOS OU CERAS

Son **ésteres de acedos graxo de cadea longa** (de 14-36 átomos de C) e **monoalcooles de cadea longa** (de 14 a 30 átomos de C) e elevado peso molecular que substitúen a glicerina. Son moléculas fortemente apolares con carácter lipófilo, por isto a unión de

moléculas de cera orixina unha estrutura impermeabel .

As ceras son componentes moi abundantes da natureza:



Cera de vexetais :

cera que recubre as follas, as flores , o froito, as sementes,...etc. Estas ceras impiden a pérdida de auga - deshidratación- e protexen dos parásitos .

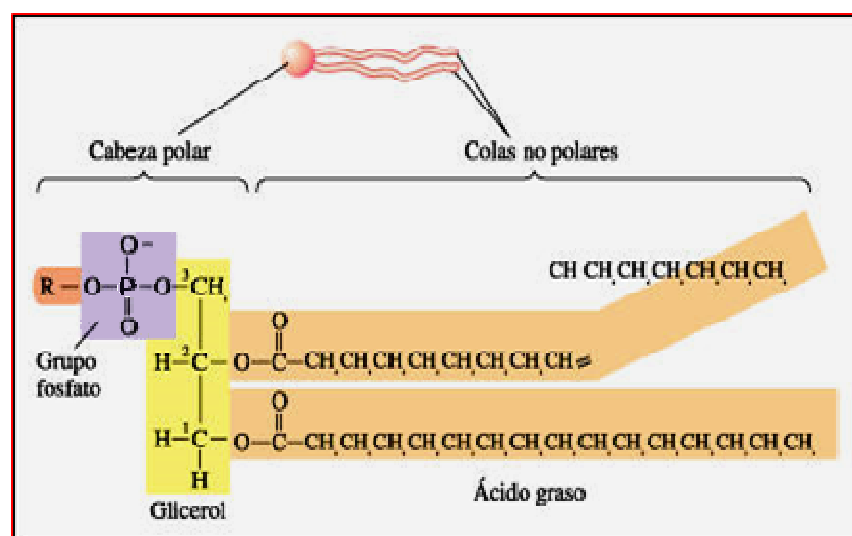
Cera de animais :

cera de abella, cuticula de insectos, cerumen do oído de animais, aceite de espermaceti nos mamíferos mariños, cera da pel, cera que recubre os pelos, plumas....etc. Estas ceras presentan función de protección e aillante.

b) LÍPIDOS COMPLEXOS OU HETEROLÍPIDOS:

FOSFOLÍPIDOS(ou Glicerofosfolípidos).

Son lípidos en cuia composición entra o **ácido ortofosfórico** e unha **base nitroxenada** (simbolizada por **R** na imaxe) . Estan formados por unha molécula de glicerina que ten dous



dos seus grupos esterificados con ácidos graxos e un con ácido ortofosfórico que a súa vez está unido a unha base nitroxenada, si esta é a colina o fosfolípido recibe o nome de lecitina.

A estrutura dun fosfolípido, responde a unha molécula **anfipática con dúas zonas : unha apolar ou hidrófoba**

(insoluble en auga) formada por cadeas alifáticas dos ácidos graxos unidos mediante un enlace a glicerina e **unha zona polar ou hidrófila** orixinada polos demais componentes non

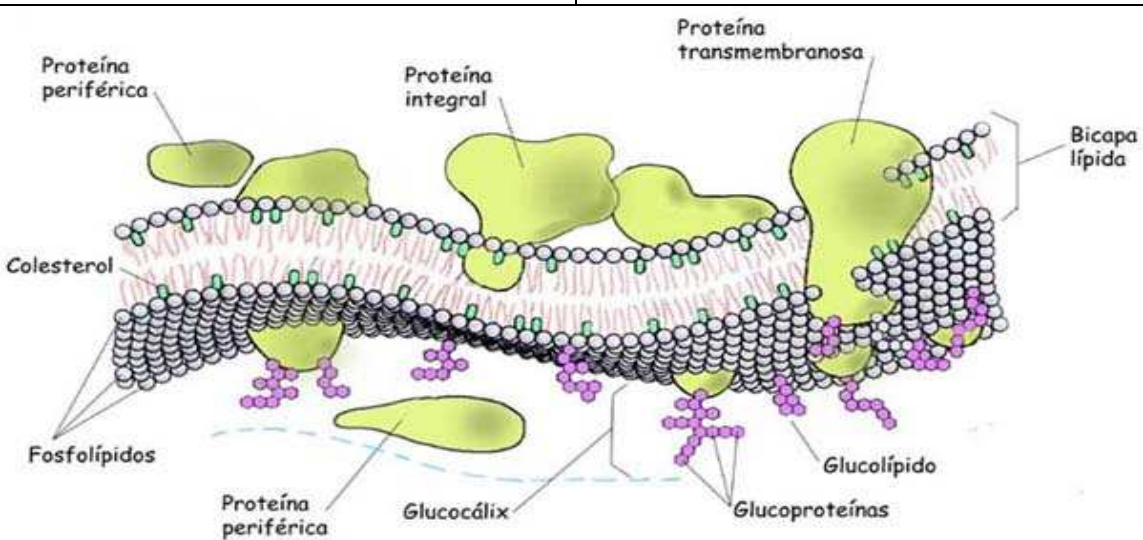
lipídicos que tamén están unidos a glicerina. A maior parte da molécula é apolar ou non polar.

Os fosfolípidos son constituintes fundamentais das membranas biolóxicas e actúan como transportadores de lípidos en medios acuosos como o sangue.

Dentro dos fosfolípidos poden incluírse os **esfingolípidos** (fosfoesfingolípidos) formados por acedo fosfórico, un alcohol e unha molécula de acedo graxo unida mediante un enlace amida a unha molécula de esfingosina (aminoalcohol de cadea longa). Os esfingolípidos están presentes nas membranas de células especialmente no tecido nervioso, o máis coñecido deste grupo é a esfingomielina compoñente das vainas de mielina que protexe aos axons das neuronas.

Ademais dos fosfolípidos son heterolípidos saponificables os:

GLICOLÍPIDOS : Cerebrosidos e gangliósidos	PROTEOLÍPIDOS ou Lipoproteínas
Son parecidos a fosfolípidos pero non conteñen fosfórico e no seu lugar teñen un azucre. Nos cerebrosidos o azucre é normalmente glucosa e nos gangliósidos aparecen azucres aaminados. Os cerebrosidos atopanse na membrana celular do tecido nervioso. Os gangliósidos abundan no tecido nervioso e son componentes dos receptores da superficie das membranas na terminacións do axón.	.Asociacións de lípidos e proteínas que teñen como función transportar grasas polo sistema circulatorio. No plasma atopanse lipoproteínas de baixa densidade ou LDF (low-density fraction) e de alta densidade HDL (high-density lipoproteins) ademais de outras. As LDF son as principais formas de transporte do colesterol cara os tecidos.



Proteína periférica

Proteína integral

Proteína transmembranosa

Bicapa lipídica

Colesterol

Fosfolípidos

Proteína periférica

Glucocálix

Glucoproteínas

Glucolípidos

Membrana celular. Observanse os fosfolípidos, glicoproteínas, glicolípidos...

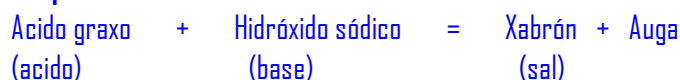
Comportamento de graxas e fosfolípidos en medio acuoso:

Os fosfolípidos forman parte da estrutura das membranas biolóxicas. A formación destas débese ao carácter anfipático e o comportamento das moléculas de fosfolípidos. Os fosfolípidos son componentes estruturais das membranas celulares, aquí as cabezas polares dotadas de carga eléctrica positivas e negativas dispoñense cara o exterior e enfrentanse cun medio acuoso co cal interaccionan por medio de pontes de hidróxeno e forzas electrostáticas. As cadeas apolares empaquetanse no interior da bicapa e presentan interaccións hidrofóbicas e forzas de Van der Waals.

Saponificación das graxas:

A reacción inversa da esterificación é un proceso de hidrólise que nos organismos se realiza coa intervención de enzimas ou lipasas. Na industria o proceso pode realizarse co tratamento en quente da graxa cun alcalí forte (sosa caustica ou potasa -NaOH ou KOH-) co que se produce a liberación de glicerina e formación de sal alcalina, sódica ou potásica do acedo graso correspondente, estas sales teñen propiedades deterxentes e chamanse xabóns e a reacción coñécese como **saponificación**. Os xabóns de sodio e potasio son solubles en auga, pero nun medio donde este calcio ou magnesio perde a solubilidade e a propiedade de lavar (augas "duras").

Saponificación



Os deterxentes , igual que os xabóns no proceso de lavado rompen a tensión superficial e forman micelas que engloban gotas de graxa, emulsionando a suciedade, pero non se obteñen das graxas, senón que se sintetizan de derivados do petróleo e engadenlle produtos diversos: fosfatos, blanqueadores, enzimas..etc.

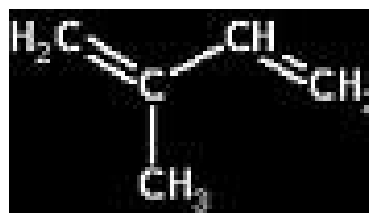
4. LÍPIDOS NON SAPONIFICABLES OU INSAPONIFICABLES

Son Lípidos que non conteñen ácidos graxos

- Lípidos COMPLEXOS OU HETEROLÍPIDOS: Terpenos e Esteroides

a). TERPENOS

Os Terpenos ou isoprenoides son lípidos moi abundantes nos vexetais formados a partir da molécula de isopreno (por polimerización do 2-metil butadieno).



Isopreno

A clasificación dos terpenos baséase no número de moléculas de isopreno que conteñan :

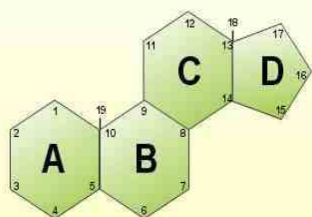
Monoterpenos 2 unidades de isopreno	Diterpenos 4 unidades de isopreno	Triterpenos 6 unidades de isopreno	Tetraterpenos * 8 unidades de isopreno	Politerpenos miles de unidades de isopreno
Aparecen nas esencias vexetais, orixinando olor e sabor característicos: mentol, alcanfor, limoneno (do limoeiro), xeraniol (do xeranio),...	Vitamina A Vitamina K Vitamina E Fitol: forma parte da clorofila e sirve de precursor da Vitamina A.	Escualeno e Lanosterol. Precusores do colesterol	Carotenos: pigmento naranxa presente na cenoura, pimento, tomate,.. Un derivado dos carotenos é a Vitamina A. Xantofilas -amarelas- presente na xema de ovo, manteiga,.. Ambos pigmentos van asociados a clorofila e captan luz.	Caucho . Obtense da árbore <i>Hevea brasiliensis</i> e utilízase para fabricar neumáticos e obxectos de goma.

b). ESTEROIDES

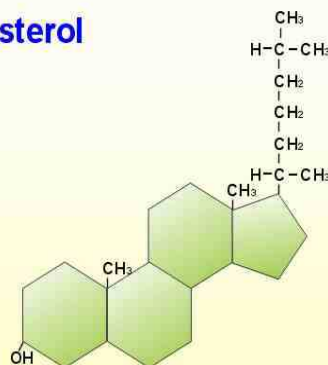
Son un grupo de sustancias liposolubles que non conteñen acedos graxos. Poden ser considerados como triterpenos ciclados, teñen en común que derivan do ciclo esterano (ou gonano=ciclopentano-perhidrofenantreno), hidrocarburo saturado constituído por tres anelos hexagonais e un pentagonal unidos.



Núcleo de perhidro - ciclopentano - fenantreno



Colesterol



Dentro deste grupo temos os seguintes:

1) Colesterol .

Forma parte das membranas celulares asociado cos demais lípidos da bicapa. O colesterol é unha molécula moi hidrófoba e modifica a fluidez da membrana, da tamén resistencia a estrutura da membrana. Ademais das membranas abunda na bilis e no cerebro.

Un exceso de colesterol no sangue - hipercolesterolemia - favorece o seu depósito en forma de placas nas arterias - placas de aterosclerosis -, as placas provocan a aterosclerosis que conleva estreitamento das arterias e hipertensión - tensión elevada -. Esta situación aumenta o risco de enfermidades coronarias, podendo orixinar facilmente infarto de miocardio se as placas producen un estreitamento nas arterias coronarias que regan ao corazón e apoplexia se o estreitamento é nas arterias do cerebro.

O transporte do colesterol, debido a súa hidrofobicidade, faise no sangue por medio de lipoproteínas (ou proteolípidos) LDF (low density fraction) ou proteínas de baixa densidade. As LDF ou tamén coñecidas como LDL (low density lipoproteins) transportan o colesterol a todas as partes do corpo, excepto ao fígado, e ademais regulan a síntese de novo colesterol nas células deses tecidos. Quizá por realizar este control do colesterol as **LDL denominanse corrientemente como "colesterol malo" e as HDL "colesterol bo"**.

O colesterol é un precursor de casi todos os demais esteroides, moitos deles imprescindibles para o crecemento e desenvolvemento. É un precursor de :

- Vitaminas como a Vitamina D3**, importante no metabolismo do Ca e P.
- Ácidos biliares**. Emulsionan as graxas no intestino delgado e facilitan a actuación das lipasas.
- Hormonas**. Hormonas sexuais -andróxenos, responsábeis da maduración das células sexuais e dos caracteres secundarios masculinos e estróxenos, responsábeis dos femininos-, e hormonas da corteza suprarrenal -glucocorticoides que interveñen no metabolismo e mineralocorticoides que regulan a saída ao

exterior de auga e sais- .

2) Ergosterol.

Precursor da Vitamina D2 . A radiación solar - ultravioleta- que incide sobre a piel transforma o ergosterol en Vitamina D 2 , esta vitamina é imprescindible para a absorción intestinal do calcio e evita así o raquitismo.

3) **Sais Biliares:** Esteroides orixinados da degradación do colesterol, forman parte da composición da bilis. Son importantes porque favorecen a dixestión das graxas, colaboran na degradación e absorción das graxas no intestino

5. PAPEL BIOLOXICO DOS LÍPIDOS

<p>a) Función Enerxética e de Reserva:</p> <p>* Ácidos graxos</p> <p>* Graxas</p>	<p>*Os ácidos graxos son os carburantes metabólicos , que suministran enerxía por medio da súa oxidación nas mitocondrias.</p> <p>*As graxas son componentes celulares comúns en todos os seres vivos, teñen unha <u>función enerxética</u> e de reserva. Un gramo de graxa produce 9.4 Kcal en reaccións metabólicas de oxidación. O sangue transporta as graxas que se absorben no intestino en forma de gotiñas de 1 um de diámetro ou menos,- quilomicrons- o nivel de graxas e outros lípidos aumenta despois dunha comida rica en graxa, os quilomicrons depositanse no tecido adiposo, miocardio e fígado. <u>Si consumimos máis alimento do que queimamos o exceso convirtese en graxa.</u> As graxas de depósito almacénanse principalmente no músculo, tecido subcutáneo e nas inmediacións de órganos como o corazón, riles, ovarios...etc</p> <p>As graxas son un bó aislante térmico (focas); amortiguador de golpes; reserva de alimento...</p>
<p>b)Función estrutural:</p> <p>* Ceras.</p>	<p>*Ceras. En determinados órganos e tecidos os lípidos recubren as estruturas impermeabilizándoos, como no caso das ceras das follas e froitos dos vexetais, ceras das plumas, pelo e pel animal.</p> <p>Os fosfolípidos. Forman parte da membrana celular e de todas as membranas de orgánulos celulares (mitocondrias,</p>

<p>*Fosfolípidos.</p> <p>*Colesterol.</p>	<p>cloroplastos.), ademais de membranas bacterianas. Participan na absorción intestinal de graxas.</p> <p>O Colesterol. Forma parte da membrana plasmática e aporta <u>rixidez e fluidez</u> a estrutura da bicapa lipídica</p>
<p><u>C) Función dinámica.</u></p> <p>* Ácidos graxos.</p> <p>* Terpenos.</p> <p>*Esteroides.</p> <p>*Proteolípidos.</p> <p>*Prostaglandinas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ácidos graxos. Algunos ácidos graxos como o linoleico, linolénico e araquidónico consideráronse antigamente como vitaminas (vitamina F) e son esenciais para a formación de membranas e epiteliolos. • Terpenos son a base de vitaminas (biocatalizadores e de suma importancia nos seres vivos) como Vitamina A que interven na formación de epiteliolos e no proceso da vista, a Vitamina E que interven en procesos relacionados coa fertilidade, a Vitamina K que é antihemorráxica. • Esteroides. Moléculas que son a base da Vitamina D (calciferol) fundamental na absorción do calcio e a síntese tamén de hormonas (actúan levando información e influindo na permeabilidade da membrana) como as hormonas sexuais - andróxenos e estróxenos- que interveñen na formación de gametos, son responsábeis dos caracteres sexuais secundarios,.. e de hormonas da corteza suprarrenal - aldosterona e cortisona- que regulan a excreción de sales e auga e controla o metabolismo dos glúcidos. • As prostaglandinas que son hormonas locais sintetizadas a expensas do ácido araquidónico almacenado nos fosfolípidos das membranas. Actúan como vasodilatadores arteriais, contraen a musculatura lisa- parto-, interveñen en procesos asmáticos,... • Os protolípidos transportan lípidos polo sistema circulatorio linfático e sanguíneo.