

OS LÍPIDOS

- 1. Características xerais
- 2. Clasificación
- 3. Ácidos graxos
 - 3.1. Propiedades físicas dos ácidos graxos
 - 3.2. Propiedades químicas dos ácidos graxos
- 4. Lípidos saponificables
 - 4.1. Lípidos simples ou hololípidos
 - 4.2. Lípidos complexos ou heterolípidos
- 5. Lípidos insaponificables
 - 5.1. Terpenos ou isoprenoides
 - 5.2. Esteroides
 - 5.3. Eicosanoides
- 6. Funcións biolóxicas dos lípidos
- Repaso PAU

1. CARACTERÍSTICAS XERAIS

Os lípidos son biomoléculas orgánicas compostas por carbono (C), hidróxeno (H) e osíxeno (O), podendo ter ademais fósforo (P), nitróxeno (N) e xofre (S). Son un grupo de substancias químicas moi heteroxéneas, tanto dende o punto de vista estrutural como no que se refire ás funcións que realizan nas células. A pesar diso, todas teñen en común ser substancias untuosas ao tacto, insolubles en auga e solubles en disolventes orgánicos non polares, como o éter, benceno...

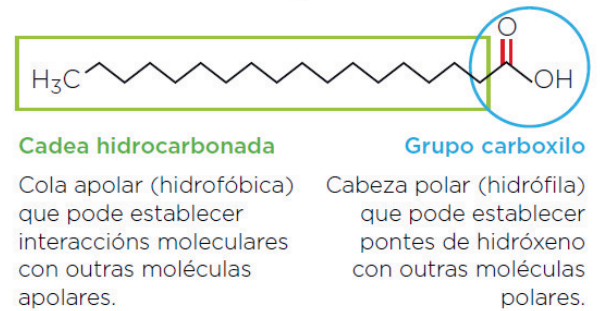
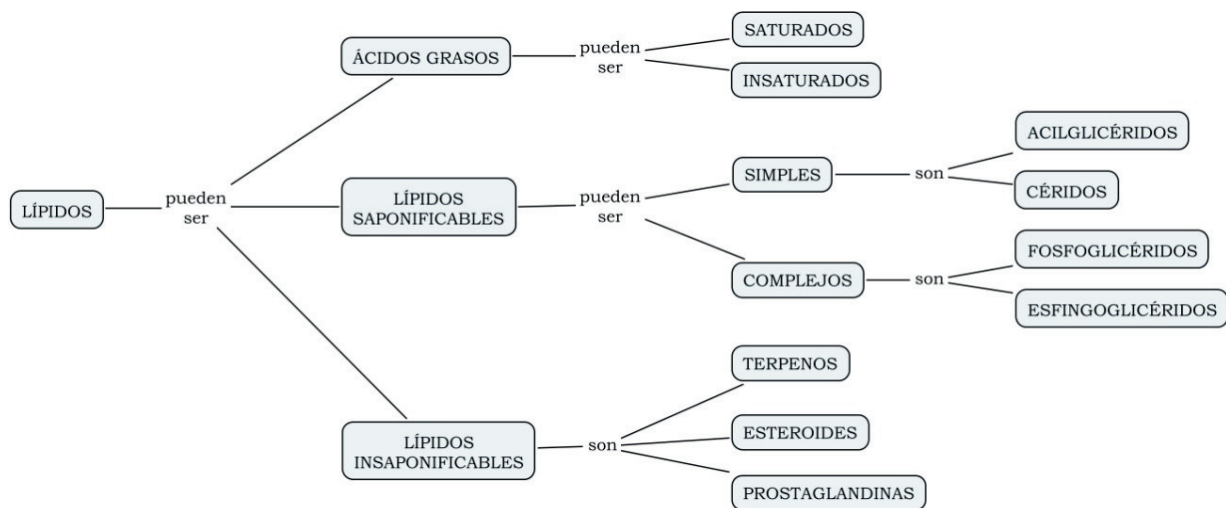


Figura 1. Estrutura do ácido esteárico, un ácido graxo insaturado de 18 carbonos

2. CLASIFICACIÓN

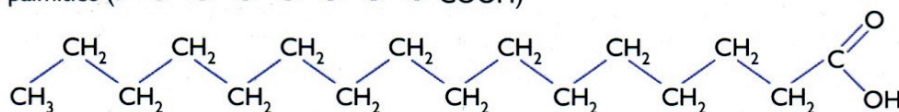


3. ÁCIDOS GRAXOS

Son ácidos carboxílicos con cadeas hidrocarbonadas de 4 a 36 átomos de C, se ben os máis común son os que posúen unha única cadea de 12 a 24 átomos de C sen ramificacións. En función do tipo de enlaces que aparezan na cadea hidrocarbonada, poden ser:

- **Saturados:** todos os enlaces C-C son simples. Adoitan ser sólidos a temperatura ambiente.

Ácido palmítico (COOH)



Outra forma de representalo: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$

Figura 2. Representación do ácido palmítico, que ten 16 átomos de carbono e está presente nas graxas animais e na manteiga de cacao.

- **Insaturados:** teñen un ou máis dobres enlaces entre os átomos de carbono. Se teñen un dobre enlace chámanse monoinsaturados, se teñen máis poliinsaturados. Os dobres enlaces confiren rixidez ós ácidos graxos insaturados, xa que ó redor do dobre enlace non é posible a rotación. Os ácidos graxos insaturados presentan menor punto de fusión que os saturados de igual lonxitude de cadea. Xeralmente son líquidos a temperatura ambiente.

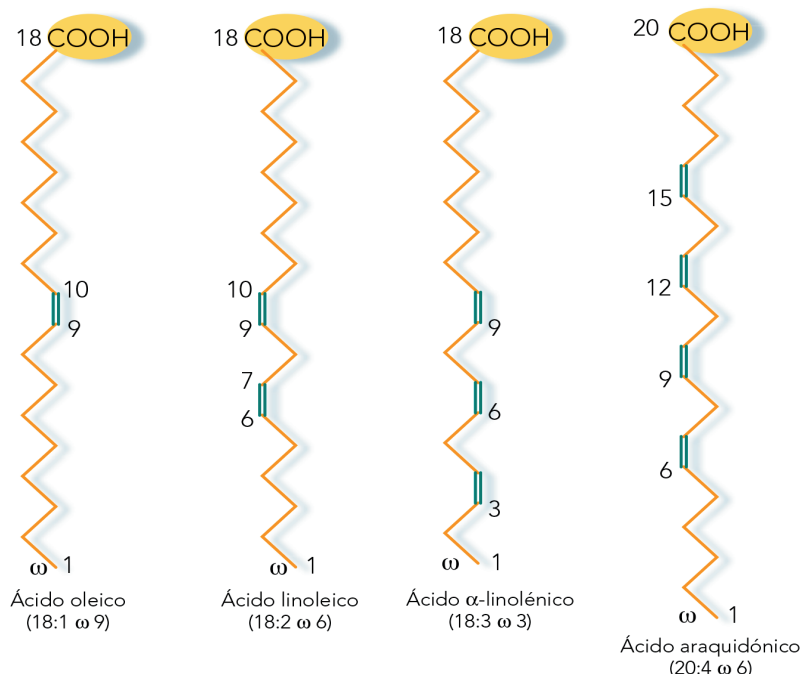


Figura 3. O ácido oleico ten 18 átomos de carbono cun dobre enlace (monoinsaturado) entre os carbonos 9 e 10; por iso tamén se representa como 18:1. Os ácidos graxos linoleico, linolénico e araquidónico posúen varios dobres enlaces (poliinsaturados), e reprénsanse como 18:2, 18:3 e 20:4, respectivamente.

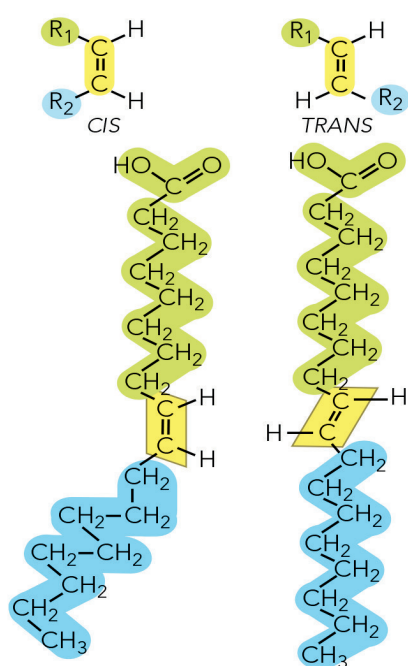


Figura 4. A presenza de insaturacións dá lugar a un tipo de isómeros xeométricos denominados cis-trans, que se diferencian segundo a configuración espacial que adopta a cadea hidrocarbonada con respecto ó dobre enlace. **(esquerda)** Configuración cis (isomería Z): as dúas partes da cadea quedan ó mesmo lado do dobre enlace, o que provoca unha curvatura da cadea hidrocarbonada. **(dereita)** Configuración trans (isomería E): as dúas partes da cadea sitúanse de forma oposta con respecto ó dobre enlace, de forma que o ácido graxo mantén unha estrutura liñal, similar á dos ácidos graxos saturados.

ÁCIDOS GRAXOS ESENCIAIS. Son o linoleico, linolénico e araquidónico. Estes ácidos graxos poliinsaturados non poden ser sintetizados polo home pero a súa presenza é necesaria polo que hai que inxerilos coa dieta. Estes ácidos graxos son precursores dos eicosanoides (prostaglandinas, tromboxanos, leucotrienos e protaciclina), de acción reguladora, similar ás hormonas. Son mediadores locais que se sintetizan no mesmo lugar onde exercen a súa acción a expensas do ácido araquidónico, almacenado nos fosfolípidos das membranas. Regulan a presión sanguínea, median na resposta inflamatoria e no agregamento plaquetario, provocan as contraccións do útero durante o parto, intervén en procesos alérxicos asmáticos, etc.

3.1. PROPIEDADES FÍSICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS

- **Solubilidade:** Os ácidos graxos son moléculas anfipáticas, é dicir, teñen unha zona hidrófila, con afinidade pola auga, constituída polo grupo carboxilo (-COOH), e unha zona hidrófoba, formada pola cadea hidrocarbonada. O gran tamaño desta zona é a responsable de que as moléculas completas de ácidos graxos sexan insolubles en auga e solubles en disolventes orgánicos. Debido a esta propiedade, cando os ácidos graxos se colocan no seo da auga dispoñense formando estruturas nas que os grupos hidrófilos quedan en contacto coas moléculas de auga e os grupos hidrófobos no interior interaccionando entre eles mediante forzas de Van der Waals.

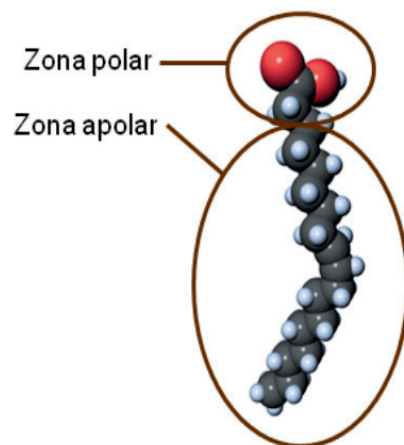


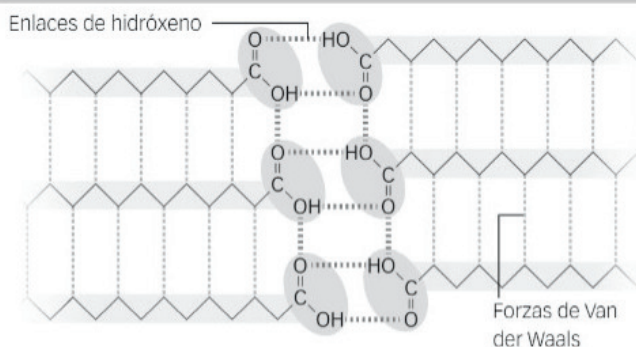
Figura 5. Representación dunha molécula de ácido graxo coas zonas hidrófilas e hidrófobas.

Unións entre ácidos graxos

Os ácidos graxos establecen **enlaces de hidróxeno** entre os grupos carboxilos e fórmanse **enlaces de Van der Waals** entre as longas cadeas hidrocarbonadas.

Canto máis longa sexa a cadea alifática, máis enlaces de Van der Waals se forman e, en consecuencia, máis fortemente se atraen e máis tendencia a constituír sólidos presentan.

Por outro lado, a presenza de dobres enlaces fai que as cadeas lineais presenten cóbados, feito que dificulta a ordenación espacial en paralelo das cadeas e, polo tanto, a formación de enlaces de Van der Waals.



Estas estruturas poden ser de 4 tipos:

- Monocapas: son estruturas laminais que se dispoñen na interfase auga-aire, de modo que as cabezas polares están en contacto coa auga mentres que as colas hidrófobas se dispoñen en contacto co aire.
- Bicapas: son estruturas en forma de láminas, que separan dous medios acuosos. Son a base estrutural das membranas celulares.
- Micelas: son estruturas con forma máis ou menos esférica, coas colas hidrófobas cara o interior, interaccionando entre si.
- Liposomas: son formacións vesiculares obtidas artificialmente no laboratorio. Están formadas por bicapas de modo que o interior acuoso queda revestido polas cabezas polares dos ácidos graxos. Nelas poden introducirse diversas substancias para incorporalas ás células (medicamentos, cosméticos, xenos).

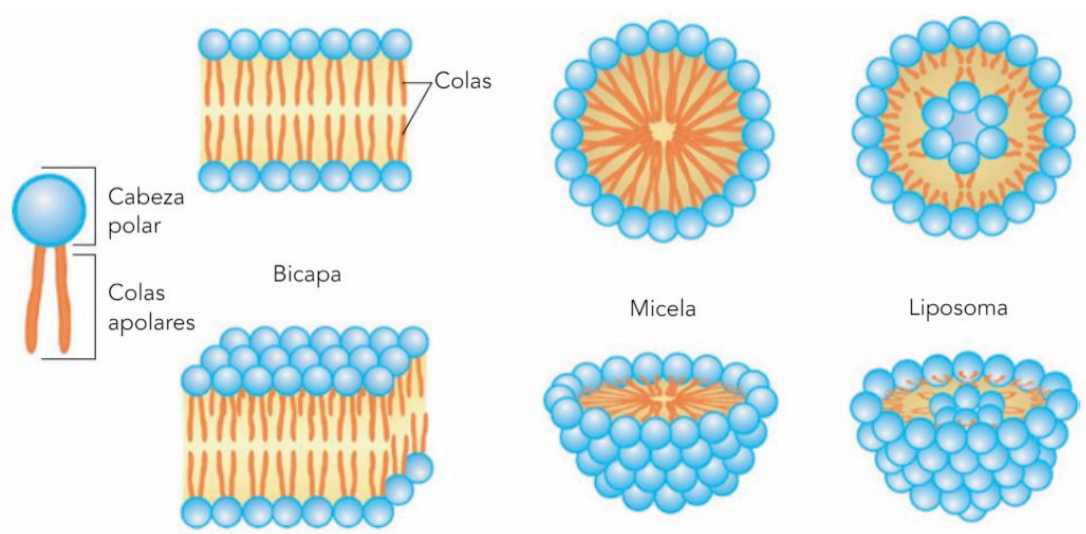


Figura 6. Estruturas formadas polos lípidos con carácter anfipático

- Punto de fusión. Os puntos de fusión dos ácidos graxos aumentan coa lonxitude das súas cadeas, xa que canto máis longas sexan máis enlaces de Van der Waals se formarán entre elas. Os ácidos graxos insaturados teñen un punto de fusión máis baixo que os saturados con igual número de carbonos, debido a que os cóbados da cadea reducen o número de enlaces de Van der Waals, os enlaces entre eles son máis débiles e necesítase menos enerxía térmica para desordenar estes conxuntos de ácidos graxos insaturados.



Figura 7. Empaquetamento dos ácidos graxos segundo o seu grao de insaturación.

3.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos poden realizar reaccións de esterificación, saponificación e autooxidación.

- **Esterificación:** un ácido graxo únese a un alcol mediante un enlace covalente, formando un enlace éster e liberándose unha molécula de auga. A reacción inversa denomínase hidrólise.

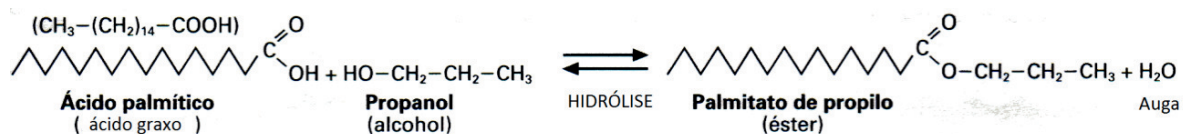


Figura 8. Esterificación do ácido palmítico con propanol.

- **Saponificación:** os ácidos graxos reaccionan cunha base forte ou hidróxido alcalino (NaOH ou KOH), dando lugar a un sal de ácido graxo, que se chama xabón.

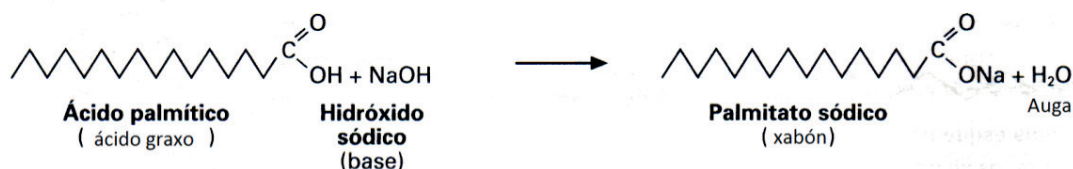


Figura 9. Saponificación do ácido palmítico co hidróxido sódico. O xabón resultante ten un comportamento anfipático, de forma que se une á graxa formando pequenas micelas que quedan flotando na auga. Por este motivo, os xabóns exercen o seu poder limpiador ó axudar a desprender as graxas dos tecidos e outros utensilios.

- **Autooxidación dos ácidos graxos:** reacción dos dobres enlaces con moléculas de osíxeno, o que provoca a rotura dos dobres enlaces rompendo a molécula de ácido graxo en aldehidos.

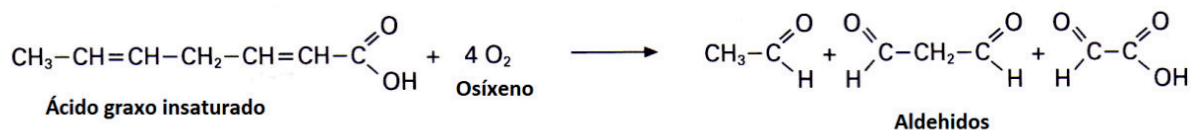


Figura 10. Autooxidación dos ácidos graxos insaturados. Os aldehidos resultantes son moi volátiles e son os responsables do característico cheiro e sabor a rancio. Nos tecidos dos animais, esta reacción de autooxidación vese impedida pola acción da vitamina E, un composto que tamén se engade de forma artificial para eivitar o enranciamiento e conservar en bo estado os xabóns ou cremas elaborados cunha fase oleosa.

4. LÍPIDOS SAPONIFICABLES

Os lípidos saponificables conteñen na súa estrutura ácidos graxos, polo que poden formar xabóns por reaccións de saponificación.

4.1. LÍPIDOS SIMPLES OU HOLOLÍPIDOS

Son moléculas de C, H e O formados pola esterificación de ácidos graxos cun único alcohol, en función do cal poden ser graxas ou céridos.

ACILGLICÉRIDOS OU GRAXAS

Son compostos formados por glicerina (propanotriol) esterificada con unha, dúas ou tres moléculas de ácidos graxos, denominándose, respectivamente, mono, di ou triacilglicéridos.

Os triacilglicéridos, tamén chamados triglicéridos ou graxas neutras, carecen de polaridade, só os monoacilglicéridos e os diacilglicéridos posúen unha leve polaridade debida aos radicais hidroxilo que quedan libres na glicerina.

Os acilglicéridos fronte a bases dan lugar a reaccións de saponificación na que se producen moléculas de xabón.

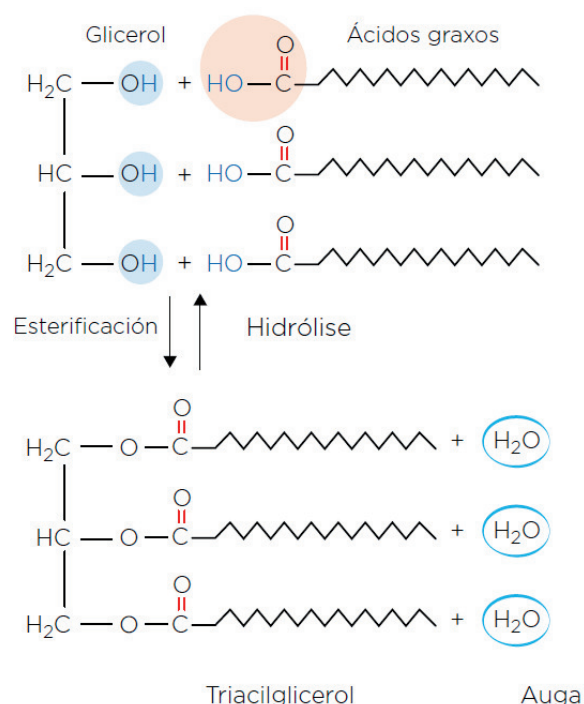


Figura 11. Formación dun triacilglicérido.

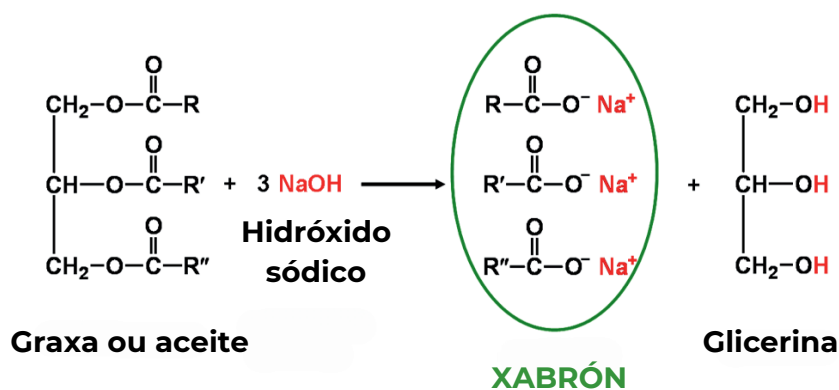


Figura 12. Reacción de saponificación entre un triacilglicérido e o hidróxido de sodio. Ó rematar a reacción, cada molécula de graxa rende 3 moléculas de xabón e unha de glicerina.

As graxas de orixe vexetal conteñen fundamentalmente ácidos graxos insaturados que favorecen que o punto de fusión sexa baixo, e que sexan líquidos a temperatura ambiente. Chámaselles aceites. Abundan nas sementes de vexetais e nos froitos. Exemplo: o aceite de oliva na oliva.

As graxas de orixe animal conteñen na súa maioría ácidos graxos saturados, polo que posúen puntos de fusión elevados e a temperatura ambiente son sólidas. Chámaselles sebos. Exemplo: a manteiga ou os sebos animais.

As graxas constitúen a principal reserva enerxética, tanto en animais como en vexetais. Acumúlanse nos vacúolos das células vexetais e nos adipocitos das animais. Outra importante función das graxas é a de actuar como illantes térmicos (panículo adiposo de morsas, baleas, etc.) e almacén de alimento. Exemplo: osos polares que hibernan.

CERAS OU CÉRIDOS

Son ésteres dun ácido graxo de cadea longa cun alcol monovalente, tamén de cadea longa.

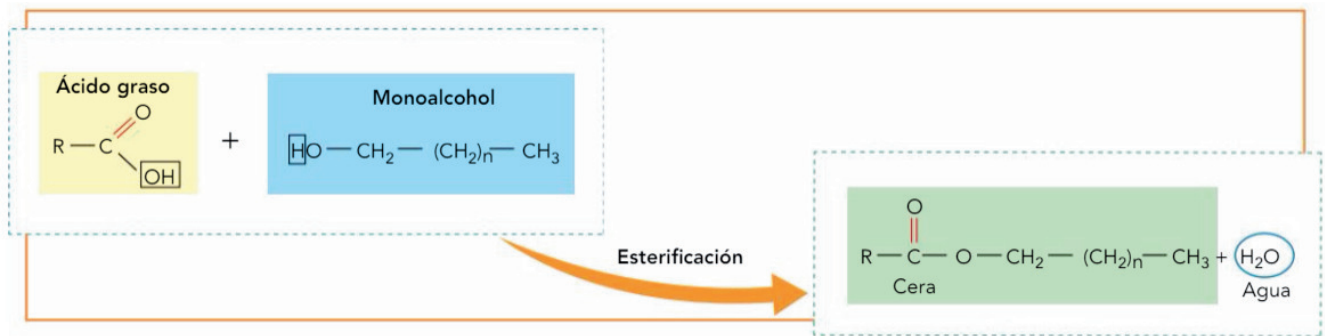


Figura 13. Esterificación dun ácido graxo cun monoalcol para formar unha cera, substancia altamente hidrofóbica con funcións principalmente impermeabilizantes.

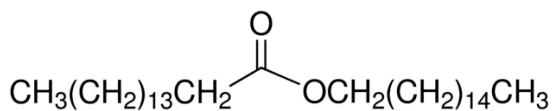
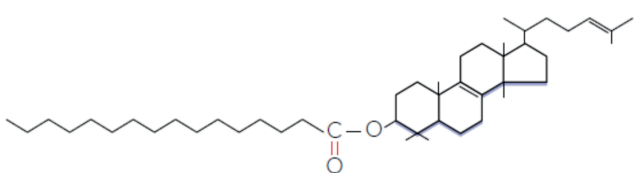
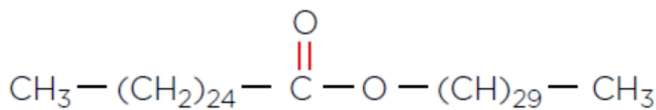


Figura 14. (arriba) Cera de abella: palmitato de miricilo. Prodúcenos as abellas obreiras nas glándulas cereiras. **(medio)** Lanolina. Prodúcese nas glándulas sebáceas das ovellas e impregna a súa lá. **(abaixo)** Espermaceti: palmitato de cetilo. É producido por un gran órgano oco do cráneo das baleas. A súa función é a de regular a flotabilidade destes animais, pois ó sumerxirse solidifica coa baixada de temperatura da auga e faise máis pesado, mentres que na superficie, cando o animal ten un temperatura corporal de 37 °C, permanece líquida facilitando a flotación.

4.2. LÍPIDOS COMPLEXOS OU HETEROLÍPIDOS

Son moléculas formadas por compoñentes lipídicos e outros non lipídicos (glícidos, aminos...). Son as principais moléculas constitutivas da dobre capa lipídica das membranas citoplasmáticas das células, polo que tamén se lles chama lípidos de membrana. Teñen comportamento anfipático.

FOSFOLÍPIDOS

Os fosfolípidos son moléculas formadas pola unión dun alcol (glicerina ou esfingosina), un ou dous ácidos graxos e un ácido fosfórico (parte común a todos eles) unido a un aminoalcol (diferente en cada un dos subtipos).

Glicerofosfolípidos ou fosfoglicéridos

Están constituídos pola esterificación da glicerina, con 2 ácidos graxos nos carbonos 1 e 2 (xeralmente o que esterifica o carbono 2 é insaturado) e ácido fosfórico no carbono 3. Así se orixina o fosfolípido máis sinxelo, que é o ácido fosfatídico.

Todos os demais fosfolípidos son derivados do ácido fosfatídico mediante un novo enlace éster entre o ácido fosfórico e un derivado aminado ou un polialcol.

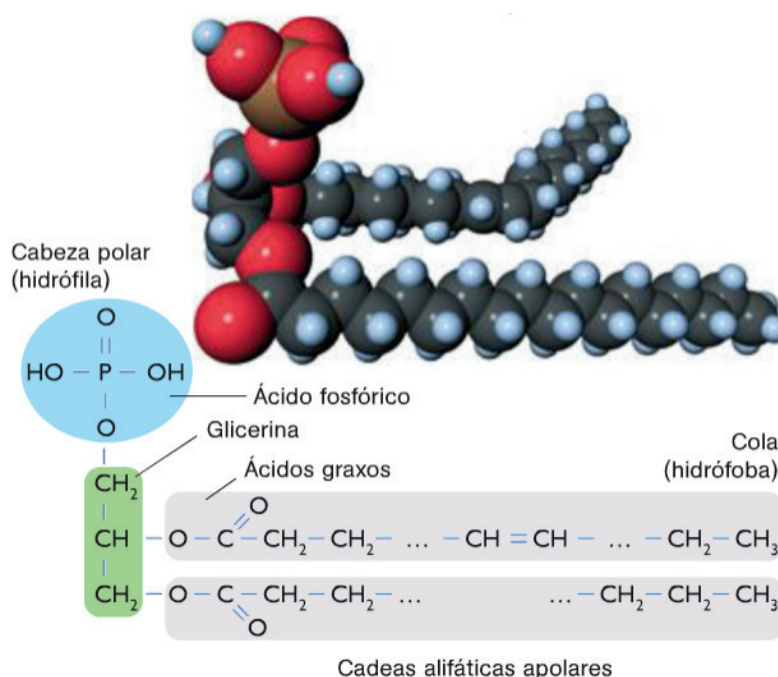


Figura 15. Estrutura dun glicerofosfolípido. O carácter anfipático desta molécula ven determinado pola presenza dunha cabeza polar formada polo grupo fosfato e o derivado aminado ou polialcol ó que se une; e dunhas colas apolares constituídas polas cadeas alifáticas dos ácidos graxos. Esta propiedade permítelles formar bicapas lipídicas onde as colas apolares de cada capa quedan enfrontadas, mentres que as cabezas polares oríentanse cara os medios interno e externo, ambos acuosos. Por iso os fosfolípidos son os principais compoñentes das membranas plasmáticas.

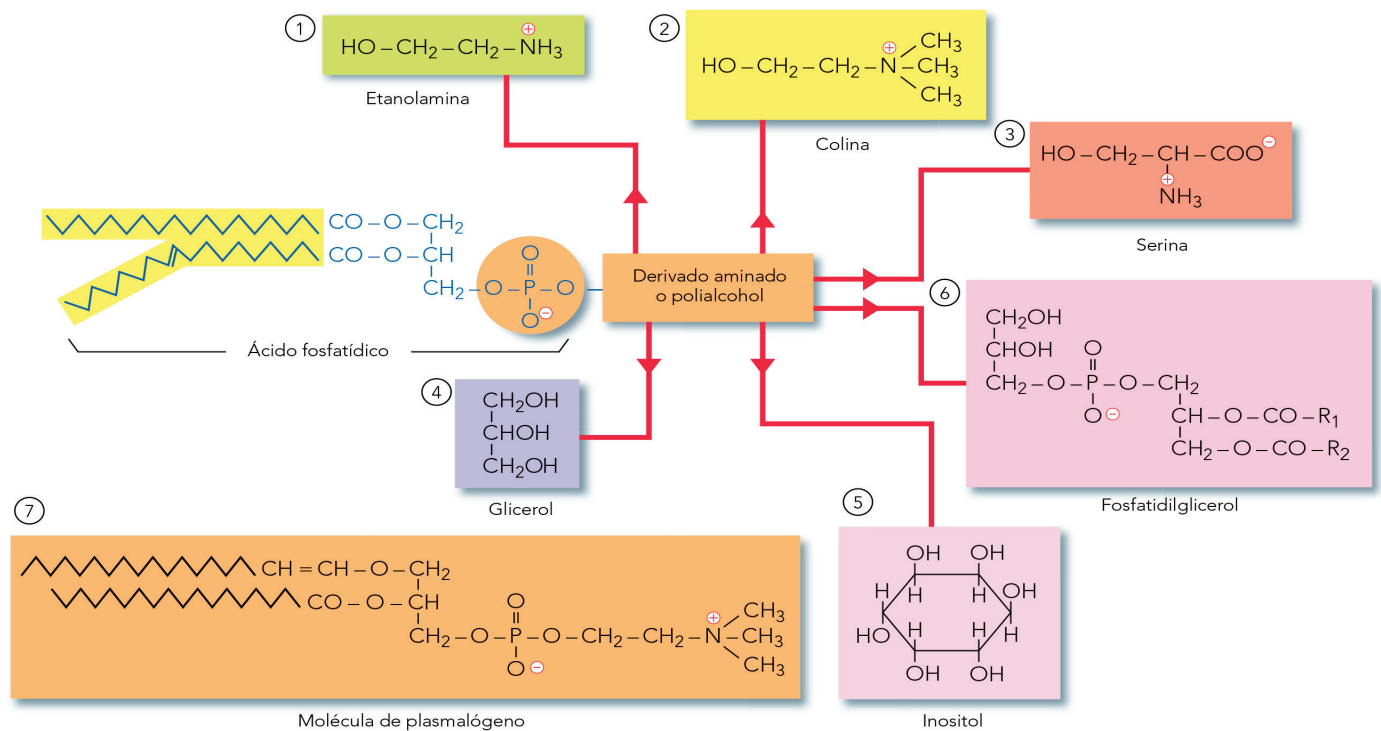


Figura 16. Variedade de glicerofosfolípidos en función do derivado aminado ou polialcol que se une ó ácido fosfórico. 1: Fosfatidiletanolamina; 2: Lecitina (fosfatidilcolina); 3: Fosfatidil serina; 4: Fosfatidilglicerol; 5: Fosfatidilinositol; 6: Cardiolipina (difosfatidilglicerol); 7: Plasmalógenos (un dos ácidos graxos está unido á glicerina mediante un enlace éter en lugar dun enlace éster). Estas moléculas son componentes importantes das membranas do retículo endoplasmático e das membranas de certas bacterias; tamén son abundantes no tecido cardíaco. Un exemplo de plasmalóxeno é o factor activador de plaquetas.

Fosfoesfingolípidos ou esfingofosfolípidos

Son ésteres formados por ceramida, que deriva da unión dun alcol denominado esfingosina e un ácido graxo. A esta únese un ácido fosfórico e un alcol ou aminoalcol para conformar un esfingolípido completo.

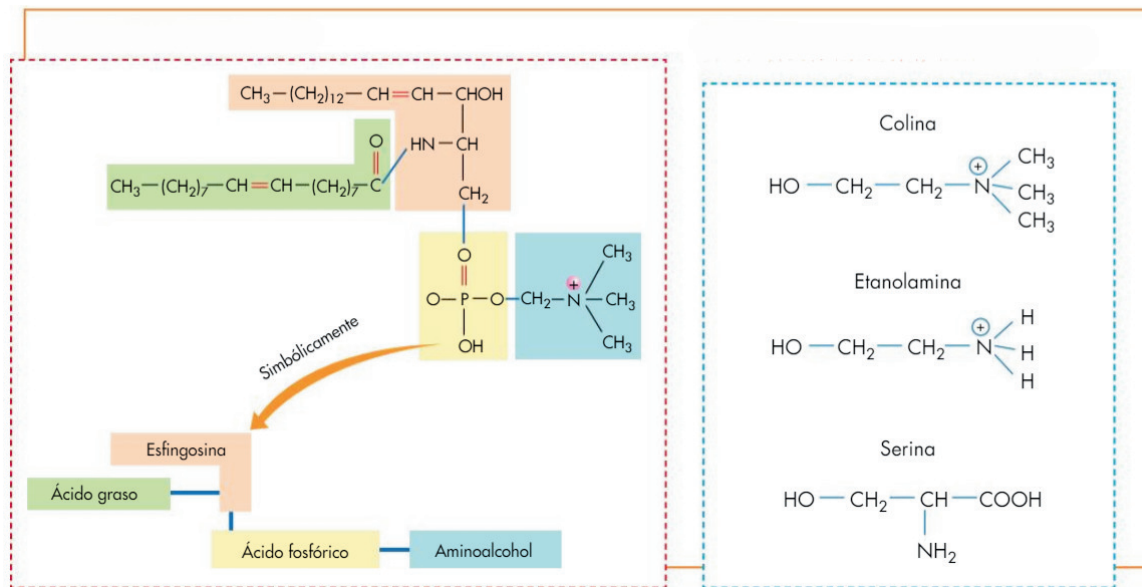
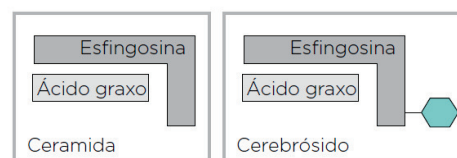
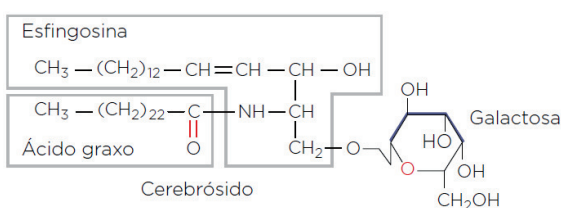


Figura 17. (esquerda) Estrutura dos esfingofosfolípidos. A unión da esfingosina cun ácido graxo (mediante un enlace amida) dá lugar á ceramida; está únese a un ácido fosfórico mediante un enlace éster formando a estrutura común a todos os esfingolípidos. A unión dun aminoalcoól específico ó ácido fosfórico constitúe os diferentes tipos de esfingofosfolípidos. **(dereita)** Principais aminoalcoóis que se unen á ceramida. A unión de colina forma a esfingomielina, un componente abundante nas vaíñas de mielina que protexen os axóns das neuronas.

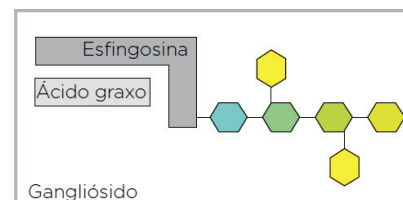
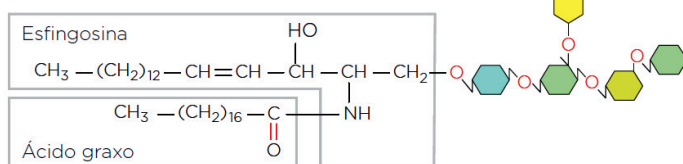
GLICOLÍPIDOS

Están formados pola unión de ceramida (esfingosina + ácido graxo) e un ou máis glícidos. Atópanse formando parte do glicocálix das bicapas lipídicas das membranas citoplasmáticas de tódalas células, actuando no recoñecemento celular como receptores de sinais.

Cerebrósido



Gangliósido



■ D-galactosa ■ D-glicosa ■ N-acetil-D-galactosamina ■ N-acetilmurâmico

Figura 18. Estrutura dos glicolípidos. Os cerebrósidos están formados por ceramida unida a un monosacárido (glicosa ou galactosa) e abundan nas vaíñas de mielina das neuronas. Nos gangliósidos a ceramida está enlazada cun oligossacárido que adoita estar ramificado e están presentes nas membranas plasmáticas dos glóbulos vermellos e das neuronas do cerebro.

5. LÍPIDOS INSAPONIFICABLES

Son aqueles que non teñen ácidos graxos na súa composición química e, aínda sendo menos abundantes, cumpren importantes funcións nos organismos.

5.1. TERPENOS OU ISOPRENOIDES

Son moléculas liñais ou cíclicas formadas pola polimerización do isopreno (2-metil-1,3-butadieno). Son moi abundantes nas células vexetais.

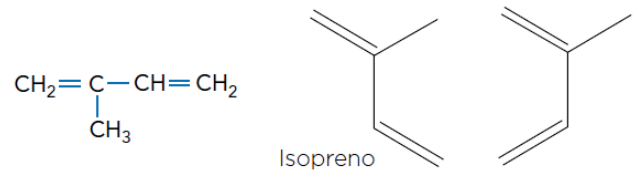
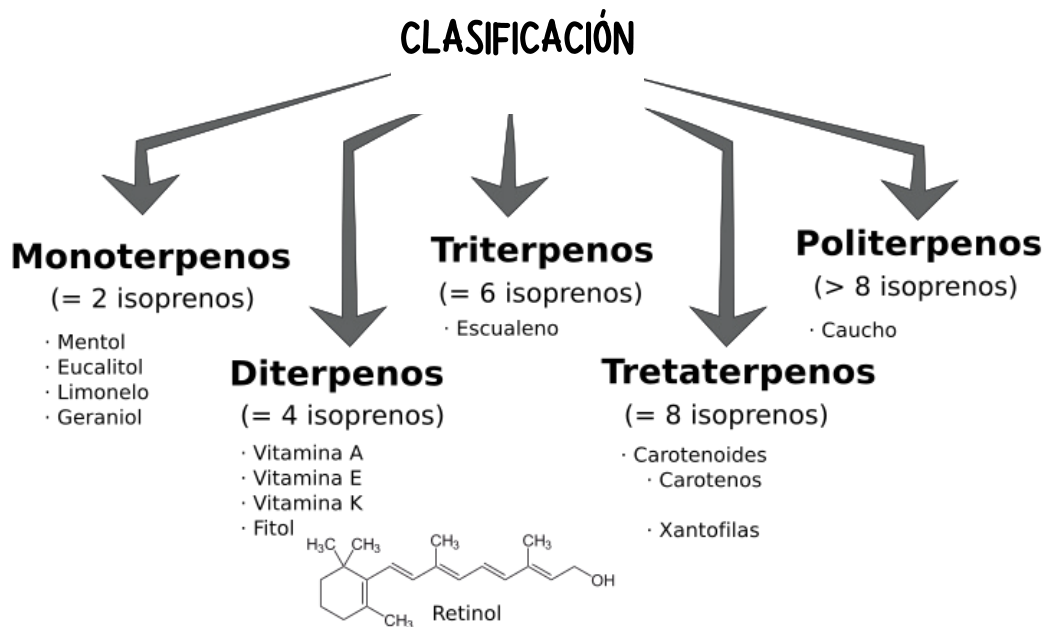


Figura 19. Moléculas de isopreno

A clasificación dos terpenos baséase no número de moléculas de isopreno que se unen entre sí.



5.2. ESTEROIDES

Son derivados dun composto cíclico chamado ciclopentanoperhidrofenantreno (esterano), formado por 3 aneis de ciclohexano unidos a un ciclopentano.

Os esteroides diferéncianse entre si pola posición dos dobres enlaces, o tipo de grupos funcionais substituíntes no anel e as posicións nas que se atopan.

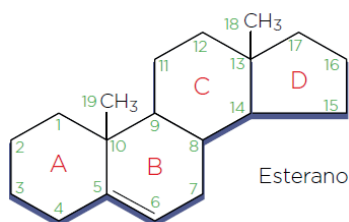


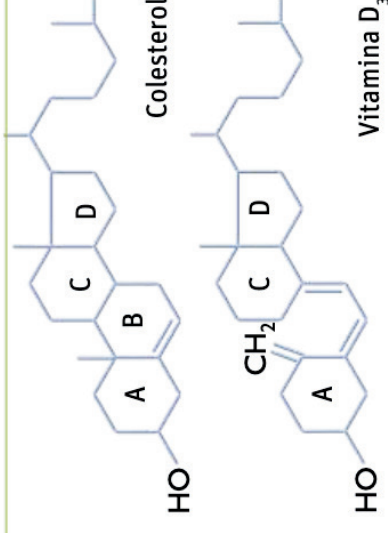
Figura 20. Molécula de esterano

ESTEROIDES IMPORTANTES

Esteróis

Derivados do ciclopentanoperhidrofenantreno, cun grupo hidroxilo ($-OH$) no carbono 3 e unha cadea hidrocarbonada no 17.

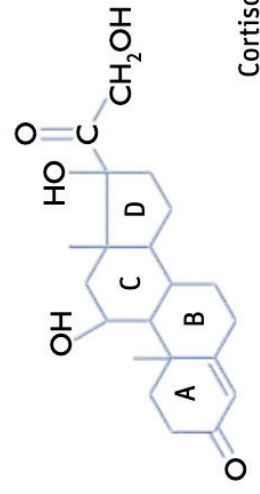
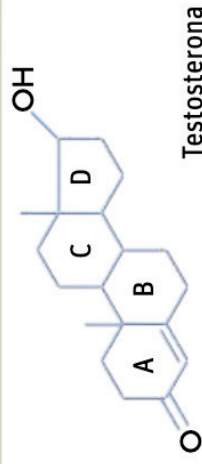
- **Colesterol.** De grande interese biolóxico, forma parte da membrana plasmática das células animais, e no sangue únese ás **lipoproteínas** do plasma. Inflúe nas propiedades da membrana plasmática, de maneira que mantén a súa fluidez fronte ás fluctuacións de temperatura. Tamén afecta á permeabilidade das bicapas lipídicas, ao diminuíla fronte a pequenas moléculas solubles en auga.
- **Vitamina D.** Derivada do colesterol, está implicada na regulación dos procesos de absorción do calcio (Ca) e do fósforo (P). A carencia destes elementos provoca **raquitismo**.



Hormonas esteroides

Derivan do colesterol. Teñen **carácter hidrofóbico**, o que lles permite cruzar libremente as membranas. A este grupo pertencen:

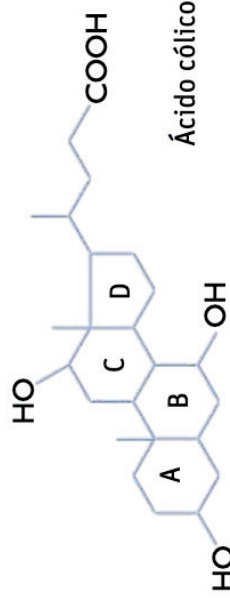
- As hormonas sexuais: a **testosterona** no home, e os **estróxenos** e máis a **proxesterona** na muller.
- Hormonas segregadas no córtex suprarrenal, como a **aldosterona** e o **cortisol**.



Ácidos biliares

Son compostos de 24 átomos de carbono dihidroxilados ou trihidroxilados que derivan do colesterol.

- Nos humanos, os máis importantes son o **ácido cólico** e o **desoxicólico**; este último, ademais, está presente en moitos outros mamíferos. Compoñen a **bile**, onde forman sales que actúan como deterxentes no intestino delgado e provocan unha emulsión das graxas, que se degradarán posteriormente pola acción das lipases intestinais.



5.3. EICOSANOIDES

Son derivados do ácido araquidónico. As funcións destes lípidos son diversas e relacionadas coa función hormonal e reguladora.

Destacan as prostaglandinas, presentes en moitos tecidos animais e de efecto local; entre as súas funcións atópanse as seguintes:

- Poden actuar como vasodilatadores regulando a presión arterial.
- Interven en procesos inflamatorios que provocan febre, rubor, edema e dor.
- Provocan a contracción da musculatura lisa, como a do útero (durante a menstruación ou o parto), a dos bronquios ou a do estómago.
- Interven na coagulación sanguínea ó regular a agregación de plaquetas.
- Aumentan a secreción do moco protector da mucosa gástrica e intestinal.
- Axudan á eliminación de substancias no ril.

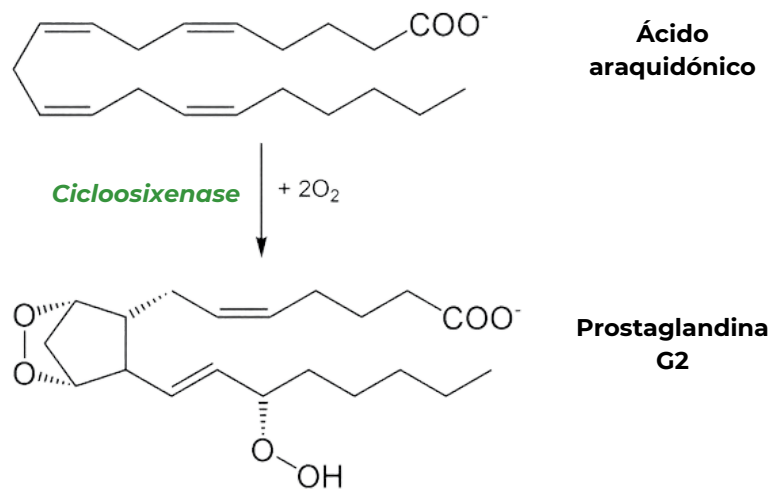


Figura 21. Síntese da prostaglandina G2 a partires do ácido araquidónico, un ácido graxo poliinsaturado. A encima que intervén no proceso é a cicloosixenase (COX). Esta encima é inhibida por antiinflamatorios non esteroideos, como a aspirina ou o ibuprofeno, e de aí deriva a súa acción antipirética, antiinflamatoria, analxésica e anticoagulante. Como efecto secundario, deixan a mucosa gástrica vulnerable fronte ao ácido clorhídrico e a pepsina do estómago, xa que as prostaglandinas se ocupan de asegurar unha adecuada rega sanguínea e a produción de mucus.

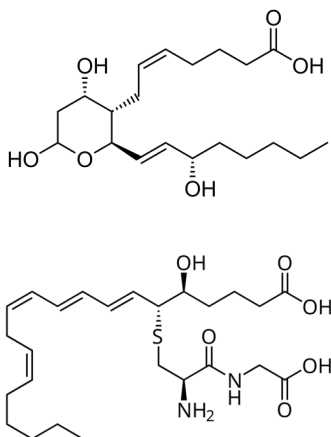


Figura 22. Outros eicosanoides. (arriba) Tromboxanos: interveñen na produción de plaquetas que actúan na coagulación sanguínea e producen a redución do fluxo sanguíneo nas inmediacións dunha ferida con hemorraxia. (abaixo) Leucotrienos: son mediadores da inflamación favorecendo a permeabilidade vascular ou a proliferación de células T; tamén son broncoconstritores, polo que están relacionados con casos de asma e alerxias.

6. FUNCIÓNS BIOLÓXICAS DOS LÍPIDOS

- Reserva enerxética: son a principal reserva enerxética do organismo. A combustión metabólica dun gramo de lípido produce 9,4 kilocalorías, máis do dobre da enerxía que a mesma cantidade de azucres ou proteínas (4,1 kcal).
- Estrutural: son compoñentes fundamentais das membranas celulares.
- Térmica: as graxas actúan como illantes térmicos ao acumularse baixo a pel. Así, animais de climas moi fríos son capaces de soportar as extremas temperaturas. As ceras crean recubrimentos protectores de follas, pelos, froitas...
- Protetora: o tecido adiposo protexe os órganos vitais e o esqueleto; as ceras protexen da desecación.
- Biocatalizadora: as hormonas esteroides, as vitaminas liposolubles (A, D, K, E) e as prostaglandinas facilitan as reaccións químicas que se producen nos seres vivos.
- Absorción de enerxía: as xantofilas e os carotenoides son pigmentos fotosintéticos.
- Transportadora: o transporte de lípidos apolares, como os triglicéridos, desde o intestino ata o lugar onde se utilizan ou ata o tecido adiposo, onde se almacenan, faise mediante a súa emulsión, grazas ós lípidos anfipáticos (ácidos biliares e fosfolípidos) e ás cadeas polipeptídicas das proteínas de tipo anfipático. Así fórmanse as lipoproteínas e quilomicros.
- Reserva de auga: algúns animais de ambientes desérticos, como os camelos ou os dromedarios, acumulan lípidos nas súas xibas porque cando se catabolizan producen