

TEMA 3 LÍPIDOS

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Concepto

1.2. Clasificación

1.3. Funcións biolóxicas.

2. ÁCIDOS GRAXOS

2.1. Clasificación e estrutura

2.2. Propiedades.

3. LÍPIDOS SAPONIFICABLES

3.1. Triacilglicéridos. Clasificación e propiedades.

3.2. Céridos

3.3. Fosfolípidos

4. LÍPIDOS INSAPONIFICABLES

4.1. Terpenos

4.2. Esteroides

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Concepto

Os lípidos son un grupo heteroxéneo de substancias químicas tanto desde o punto de vista estrutural como funcional. Quimicamente os lípidos están formados por C, H e O (igual que os glícidos) e en moitas ocasións tamén por P, N, S.

Tódolos lípidos teñen en común que:

- Son insolubles en auga.
- Son solubles en disolventes apolares orgánicos como éter, cloroformo e benceno.
- Son untuosos ó tacto e teñen brillo graxo.
- Son de menor densidade que a auga.

1.2. Clasificación

Atendendo á súa estrutura molecular os lípidos clasifícanse en:

ÁCIDOS GRAXOS Non adoitan estar libres. Forman parte dos lípidos saponificables.	• Saturados • Insaturados
LÍPIDOS SAPONIFICABLES (ésteres de ácidos graxos), forman xabón.	• Simples: acilglicéridos e ceras.
	• Complexos: fosfolípidos e esfingolípidos.
LÍPIDOS INSAPONIFICABLES (sen ácidos graxos na súa molécula), non forman xabón.	• Terpenos • Esteroides

1.3. Funcións biolóxicas

1) De reserva enerxética

Os ácidos graxos son moléculas pouco oxidadas e ao oxidarse na mitocondria liberan gran cantidade de enerxía:

- 1 g de graxa 9,4 Kcal
- 1 g de glicosa 4,1 Kcal

Polo tanto, a súa acumulación en forma de graxa no tecido adiposo de animais é unha reserva enerxética para o organismo. Nos vexetais atópase en forma de aceite dentro de vacúolos de froitos e sementes.

2) Estrutural

Alguns lípidos forman parte das membranas citoplasmáticas e de orgánulos con membranas: fosfolípidos, colesterol.

3) Protectora

Como as ceras, que recobren follas, pel, pelo, plumas das aves, etc.

4) Illante térmico e mecánico

Ó acumularse formando o tecido adiposo, como por exemplo no caso das focas.

5) Biocatalizadores:

- Poden ser coenzimas como as vitaminas A, D, K, E.
- Alguns teñen función hormonal como os esteroides (proxesterona, testosterona).
- Outros, como os ácidos biliares, interveñen na dixestión das graxas, emulsionándoas, para que logo as ataquen as lipasas.

2. ÁCIDOS GRAXOS

Son moléculas formadas por unha longa cadea hidrocarbonada, xeralmente lineal (alifática), cun número par de átomos de carbono, xeralmente entre 12 e 24, e cun grupo carboxilo terminal (COOH). Son pouco abundantes en estado libre, pero aparecen en grandes cantidades nas células como compoñentes dos lípidos saponificables.

A fórmula xeral é $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$

Os máis comúns son os que conteñen entre 16 e 18 C.

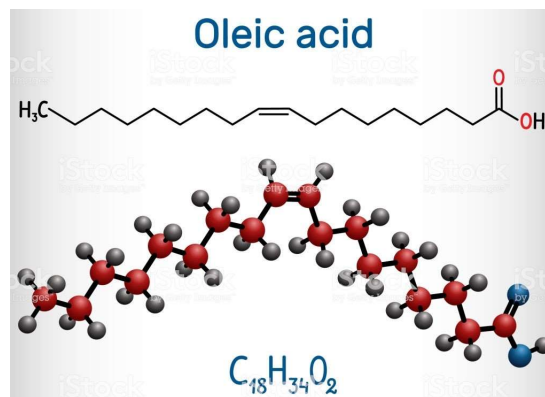
2.1. Clasificación e estrutura

Xeralmente diferéncianse pola presenza ou ausencia de dobres enlaces na cadea hidrocarbonada.

- **Saturados:** a cadea hidrocarbonada ten enlaces sinxelos e forma de zig zag. A linealidade destas cadeas permite que se formen enlaces de Van der Waals entre elas, polo que a temperatura ambiente están en estado sólido; así, teñen temperaturas de fusión elevadas. Abondan nas graxas animais (manteiga de porco, touciño, nata do leite...) aínda que o palmítico, por ex., é un ácido graxo saturado sólido de orixe vexetal. Os máis coñecidos son o **ácido palmítico** (16C) e o **esteárico** (18C).

- **Insaturados:** a cadea hidrocarbonada ten dobres enlaces, o que dá lugar a cóbados, é dicir, cambios de dirección. Esta estrutura complica o establecemento de enlaces de Van der Waals, que son máis escasos. Por este motivo, a temperatura ambiente son líquidos, e por tanto seu **punto de fusión é máis baixo**. Exemplo: **ácido oleico**.

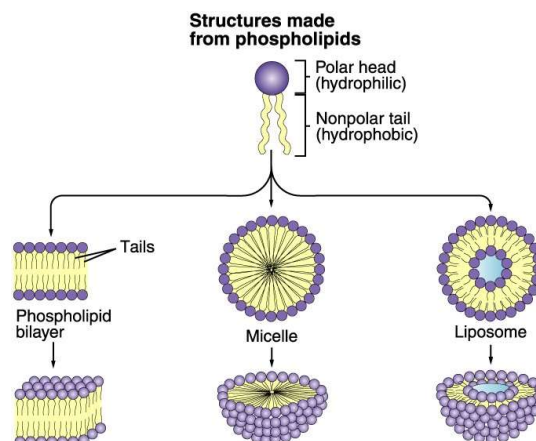
O dobre enlace concédelle isomería cis (é o máis frecuente) ou trans (pouco frecuente).



2.2. Propiedades dos ácidos graxos

1. **Comportamento anfipático**, xa que presentan unha zona hidrófila e unha hidrófoba, é dicir, presenta bipolaridade:

- A cadea alifática é hidrófoba, e polo tanto, ten tendencia a establecer enlaces de Van der Waals con outras cadeas semellantes.
- O grupo carboxilo é hidrófilo, e polo tanto, pode establecer con outros grupos semellantes pontes de hidróxeno.



O tamaño da cadea alifática, que é hidrófoba, é responsable da insolubilidade en auga destas moléculas no medio acuoso, por iso tenden a dispoñerse en forma de bicapas, micelas e liposomas, nas que as zonas polares establecerán enlaces de hidróxeno con moléculas de auga, mentres que as zonas hidrófobas permanecerán afastadas destas.

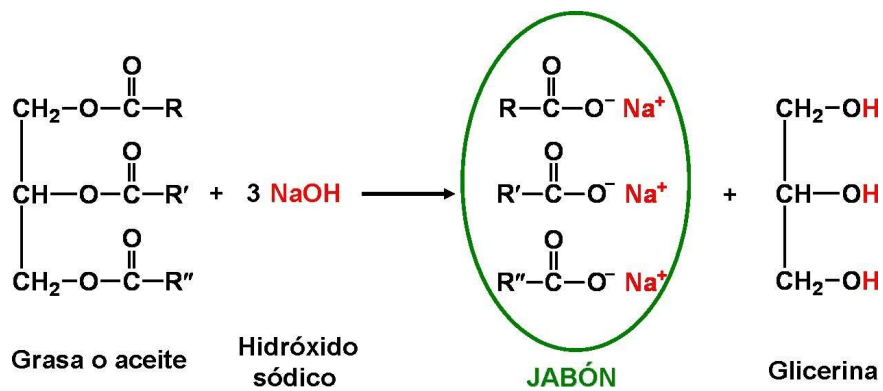
2. Punto de fusión. Depende da lonxitude da súa cadea carbonatada e do número de dobres enlaces que posúa. O punto de fusión aumenta coa lonxitude da cadea xa que as interaccións de Van derWaals con outras cadeas se incrementan. Sen embargo, a presenza de dobres enlaces producen curvaturas na cadea, o que dificulta a formación deses enlaces entre cadeas, diminuindo a temperatura de fusión.

3. Poden realizar funcións de Esterificación e Saponificación.

a) Esterificación: é a reacción dun ácido graxo cun alcohol, obténdose un éster e auga.



b) Saponificación: cando se quenta un éster con NaOH ou KOH, prodúcese unha reacción de saponificación, usada na fabricación de xabón. (Reacción entre un éster e NaOH ou KOH).



3. LÍPIDOS SAPONIFICABLES

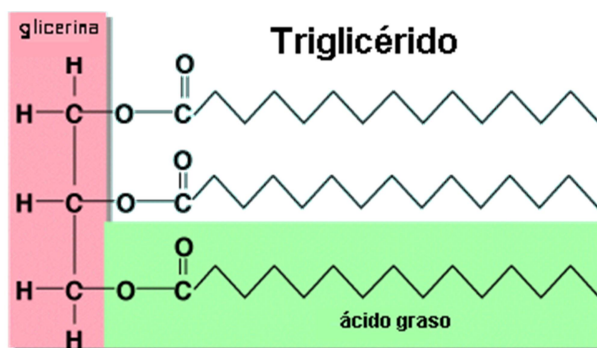
Son aqueles que teñen a capacidade de sufrir reaccións de saponificación. Están formados por **ácidos graxos de cadea longa unidos a un alcohol** (son ésteres de ácidos graxos e un alcohol). A diferenza entre uns e outros está relacionada co tipo de alcohol con que están esterificados.

3.1. Glicéridos

Son compostos formados por **glicerina** (alcohol, concretamente propanotriol) esterificada con unha, dúas ou tres moléculas de ácidos graxos. Denomínanse respectivamente **monoglicéridos**, **diglicéridos** e **triglicéridos**.

Os **triglicéridos ou graxas** son os máis abundantes. Dentro deles, os tres ácidos graxos poden ser iguais ou diferentes. Algunhas características das graxas ou triglicéridos son:

- Son apolares e insolubles en auga, xa que os grupos hidroxilo (OH) da glicerina, que son polares, están unido ó grupo carboxilo (COOH) dos ácidos graxos.
- Son hidrolizables, é dicir, poden romperse mediante a combinación con moléculas de auga, dando como resultado os seus compoñentes orixinais: glicerina e ácidos graxos.
- Son os lípidos máis abundantes e son as principais reservas enerxéticas de células animais e vexetais.



• Clasificación dos triacilglicéridos (ou graxas)

1. **Graxas de orixe vexetal (aceites).** Conteñen fundamentalmente ácidos graxos insaturados, o que favorece que a súa temperatura de fusión sexa baixa. E que por tanto sexan líquidas a temperatura ambiente. Atópanse nos froitos das plantas (aceite de oliva) ou na semente (aceite de xirasol, soia, millo).
2. **Graxas de orixe animal (manteigas e sebos).** Na súa maioría conteñen ácidos graxos saturados e por tanto temperaturas de fusión máis elevadas. Por este motivo a temperatura ambiente son semisólidas (manteigas) ou sólidas (sebos, como a graxa de porco).

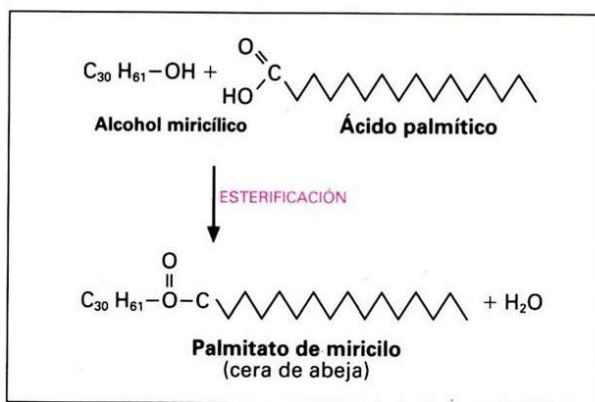
- **Función dos triacilglicéridos**

Son substancias de reserva enerxética que se almacenan nos vacúolos das células vexetais e nos adipocitos dos animais. A achega enerxética das graxas é moi superior á dos glúcidos, aínda que a súa liberación é máis lenta. Cada gramo de graxa libera 9 kcal fronte ás 3.75 kcal que achega a mesma cantidade de carbohidrato.

O tecido adiposo serve tamén para conservar a calor do corpo (illante térmico) e como almofada protectora fronte a golpes.

3.2. Céridos ou ceras

Son ésteres de ácidos graxos de cadea longa (entre 14 e 36 átomos de carbono) e un alcohol tamén de cadea longa (entre 16 e 30 átomos de carbono). Son apolares e marcadamente insolubles.



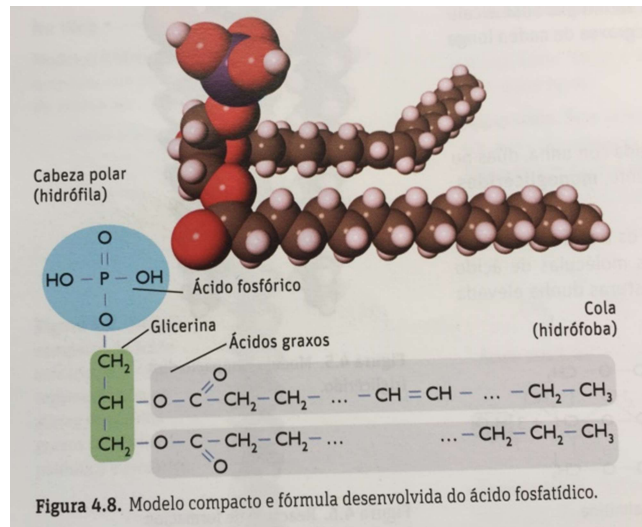
10 Formación de un cérido.

A súa **función** é de **protección e revestimento**. Nos animais vertebrados recobren e impermeabilizan pelo, plumas, pel para manterse flexibles, lubricados e impermeables. Nos insectos recobren o exoesqueleto e nas plantas forman unha película que recobre follas, froitos, flores e talos novos para protexelos da evaporación e dos ataques dos insectos.

3.3. Fosfolípidos

Son lípidos complexos formados por glicerina esterificada no carbono 3 cun grupo fosfato e nos carbonos 1 e 2 por cadanseu ácido graxo. Xeralmente o ácido do carbono C_1 é saturado, mentres que o do C_2 é insaturado. O ácido fosfórico pode ir unido mediante enlace éster a outro grupo polar (**aminoalcohol ou polialcohol**). Cando hai unicamente un grupo fosfórico a molécula recibe o nome de **ácido fosfatídico**.

Os fosfolípidos teñen un marcado **carácter anfipático** debido a que posúen dúas rexións claramente diferenciadas: a polar hidrófila, constituída polo grupo fosfato, e a apolar hidrofóbica, composta polos ácidos graxos que se unen á glicerina. Debido a ese carácter anfipático son os principais compoñentes das membranas celulares e dos orgánulos, polo que son coñecidos como **lípidos de membrana**, tendo por tanto **función estrutural**.



Comportamento de graxas e fosfolípidos no medio acuoso.

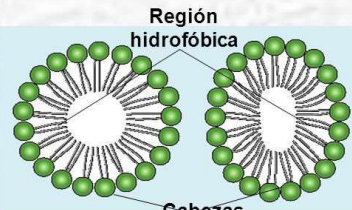
Comportamiento de los fosfolípidos en medio acuoso

Los fosfolípidos, cuando se encuentran en medio acuoso, pueden formar las siguientes estructuras:

MICELAS

En la superficie externa se sitúan las cabezas polares interaccionando con la fase acuosa.

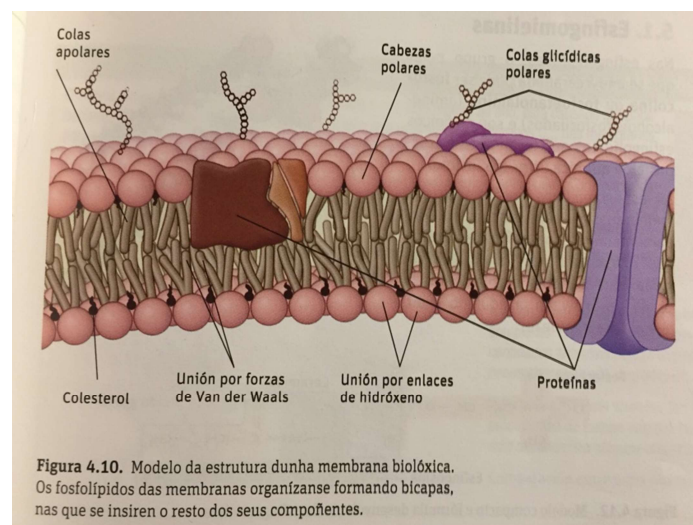
Las colas apolares se sitúan en el interior.



BICAPAS

Separan dos medios acuosos.

En el laboratorio se pueden obtener liposomas que dejan en el interior un compartimento acuoso.



4. LÍPIDOS INSAPONIFICABLES

Están formados por C, H e O e non posúen ácidos graxos, polo que non poden orixinar xabóns.

4.1. Terpenos

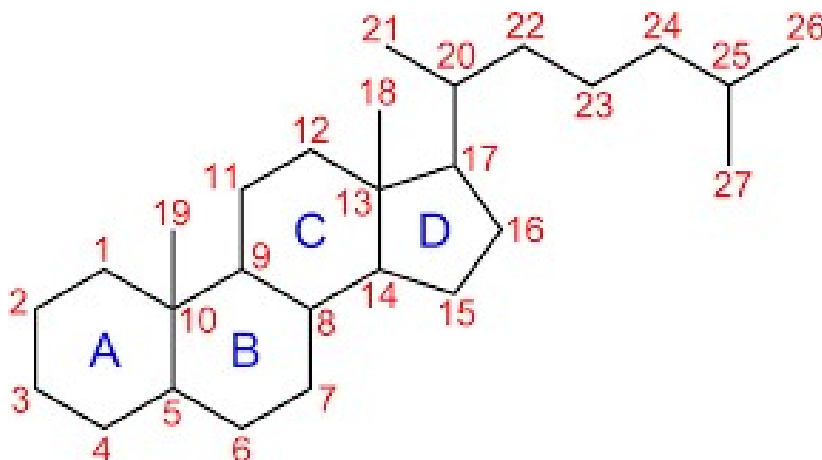
Os Terpenos ou isoprenoides son lípidos moi abundantes nos vexetais formados a partir da molécula de **isopreno** (por polimerización do 2-metil 1,3-butadieno).

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 é sirve de precursor da Vitamina A.	Escualeno e Lanosterol. Precusores do colesterol	Carotenos : pigmento laranxa presente na cenoura, pemento, 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.

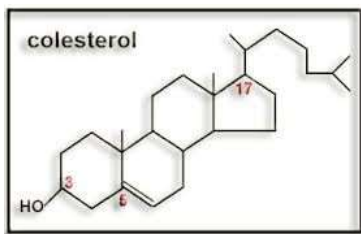
4.2. Esteroides

Son derivados dun composto cíclico, o **esterano** ou ciclopentanoperhidrofenantreno, formado por tres aneis de ciclohexano unidos a un ciclopentano. Os esteroides diferéncianse entre si pola disposición dos dobres enlaces, polo tipo de grupos funcionais substituíntes nos aneis e polas distintas posicións nas que se encontran.



Dentro deste grupo temos:

- **Colesterol**



Ten un grande interese biolóxico. Forma parte da **membrana plasmática** das células animais asociado cos demais lípidos da bicapa; ademais, no sangue únese ás lipoproteínas do plasma. Inflúe nas propiedades da membrana plasmática, mantendo a súa fluidez fronte a fluctuacións de temperatura. Tamén afecta á permeabilidade das bicapas lipídicas.

Un exceso de colesterol no sangue (hipercolesterolemia) favorece o seu depósito en forma de placas nas arterias (placas de ateroma); as placas provocan a aterosclerose 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, que poden ser:

- **LDL** (lipoproteínas de baixa densidade) que transportan o colesterol e os fosfolípidos dende o sangue ata os tecidos periféricos, para a síntese das membranas celulares. Se non existen receptores específicos para que entren na célula, se acumularían no sangue. A súa presenza en cantidades excesivas provoca a aparición de arteriosclerose aumentando o risco de infarto de miocardio.
- **HDL** (lipoproteínas de densidade alta) transportan o colesterol dende os tecidos periféricos ata o fígado para a súa excreción. Son capaces de retirar e separar ésteres de colesterol das paredes dos vasos sanguíneos, polo que un nivel alto destas proteínas parece que diminúe o risco de arteriosclerose. Coñécese como colesterol bo.

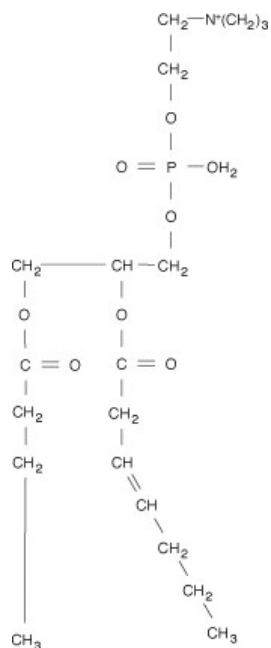
O colesterol **é un precursor de case todos os demais esteroides**, moitos deles imprescindibles para o crecemento e desenvolvemento. É un precursor de :

- a) **Vitaminas como a Vitamina D**, importante nos procesos de absorción do Ca e P. A súa carencia provoca raquitismo.
- b) **Ácidos biliares**. Emulsionan as graxas no intestino delgado e facilitan a actuación das lipasas.
- c) **Hormonas**. Hormonas sexuais (andróxenos, responsables da maduración das células sexuais e dos caracteres secundarios masculinos e estróxenos, responsables dos femininos), e hormonas da codia suprarrenal: glicocorticoides que interveñen no metabolismo e mineralocorticoides que regulan a saída ao exterior de auga e sales.

CUESTIONES

1.- Con referencia aos lípidos:

- Explica a relación entre o punto de fusión dos ácidos graxos e o tamaño e grao de saturación das súas cadeas.
- Define que son os céridos e esteroides e sinala un exemplo de cada un deles.
- Indica que tipo de lípido é o da figura, cales son os seus compoñentes e os seus tipos de enlace e sinala unha das súas funcións biolóxicas



2.- En relación á estrutura das seguintes moléculas:

Figura 1

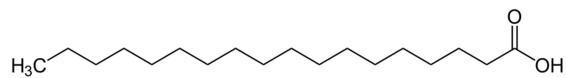
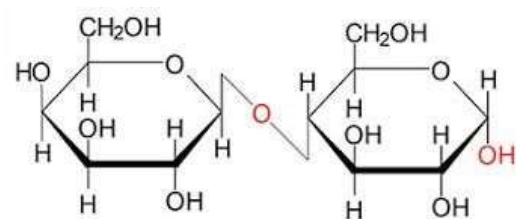


Figura 2

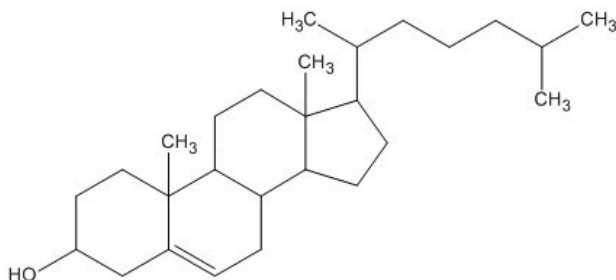


- a) De que tipo de biomoléculas se trata?
- b) Indica alguma das propriedades do grupo de moléculas ao que pertence a molécula representada na figura 1.

c) Identifica a molécula da figura 2. Ten poder reductor? Cales son as súas unidades estruturais?

3.- Con respecto á molécula da figura:

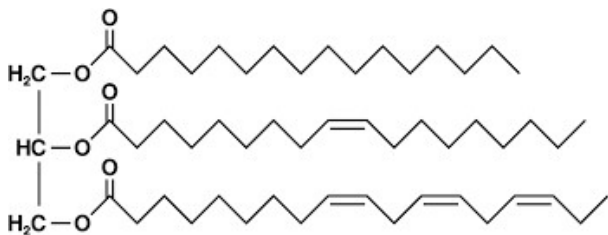
- Cal é o seu nome?
- Clasifícaa dentro dos principios inmediatos ou biomoléculas orgánicas (afina canto poidas).
- A súa función biolóxica.
- Propiedades relevantes.
- Cita outras moléculas afíns.



4.- Os lípidos son moléculas orgánicas presentes en todos os seres vivos cunha gran heteroxeneidade de funcións.

- Indica a composición química dun triacilglicérido de orixe vexetal.
- A obtención de xabón baséase nunha reacción na que interveñen algúns lípidos, explica esta reacción e indica como se denomina.
- Xustifica se o aceite de oliva empregado na cociña podería utilizarse para a obtención de xabón.

5.- Dada a seguinte estrutura indica:



- Que tipo de molécula é?
- Indica as principais propiedades físicas e químicas deste grupo de moléculas.
- Nos organismos vivos animais e vexetais onde se atoparía este tipo de moléculas?