

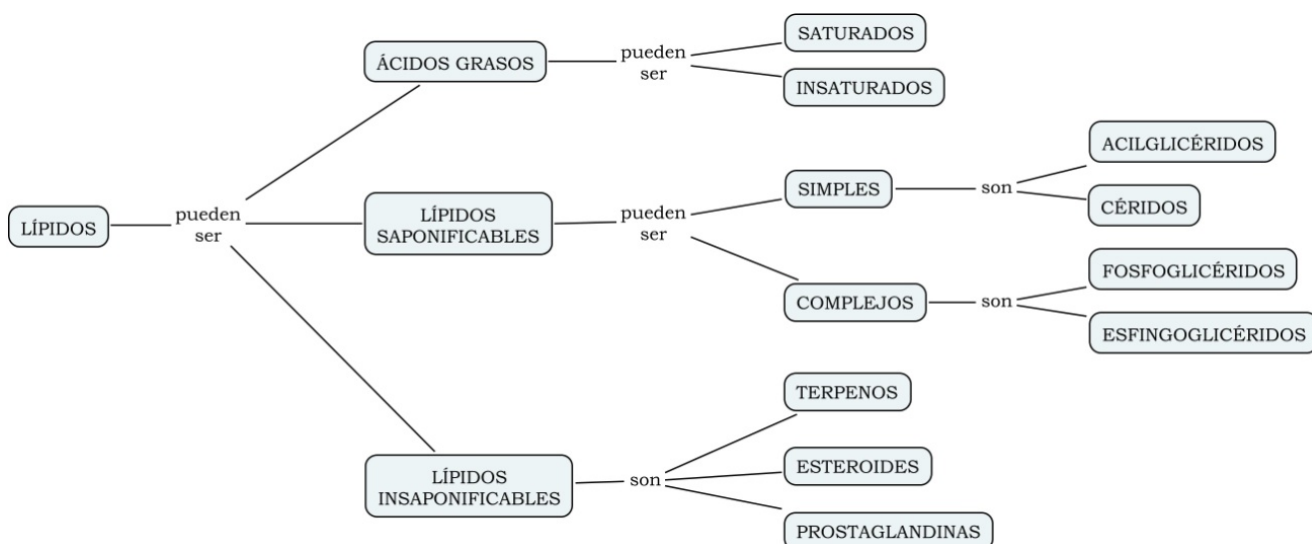
TEMA 3. OS LÍPIDOS

- 3.1. Características xerais
- 3.2. Clasificación
- 3.3. Ácidos graxos
 - 3.3.1. Propiedades físicas dos ácidos graxos
 - 3.3.2. Propiedades químicas dos ácidos graxos
- 3.4. Lípidos saponificables
 - 3.4.1. Lípidos simples ou hololípidos.
 - 3.4.2. Lípidos complexos ou heterolípidos
- 3.5. Lípidos insaponificables
 - 3.5.1. Terpenos ou isoprenoides
 - 3.5.2. Esteroides
 - 3.5.3. Prostaglandinas
- 3.6. Funcións biolóxicas dos lípidos

3.1. CARACTERÍSTICAS XERAIS

Os lípidos son principios inmediatos (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, menos densas ca auga, **insolubles en auga** e solubles en disolventes orgánicos non polares, como o éter, benceno...

3.2. CLASIFICACIÓN



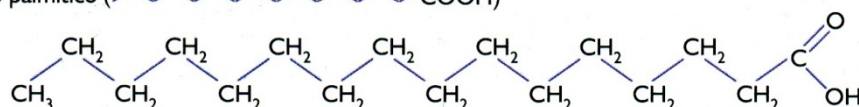
3.3. ÁCIDOS GRAXOS

Son ácidos carboxílicos con longas cadeas hidrocarbonadas, os máis común son os que posúen unha cadea de 16 e 18 C. Non existen libres nos organismos, forman parte dos lípidos saponificables.

. En función do tipo de enlaces que aparezan na cadea hidrocarbonada, poden ser:

- **Saturados:** todos os enlaces C-C son simples. Os lípidos que forman teñen maior punto de fusión, os lípidos que forman adoitan ser sólidos a temperatura ambiente. As cadeas hidrocarbonadas dispóñense no espazo en forma de zig-zag

Ácido palmítico ()

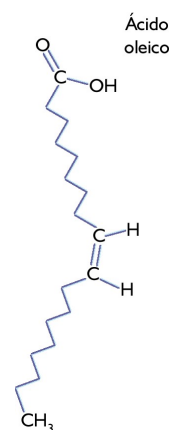


- Están presente nas graxas animais e algunhas manteigas vexetais como cacao, coco ou palma

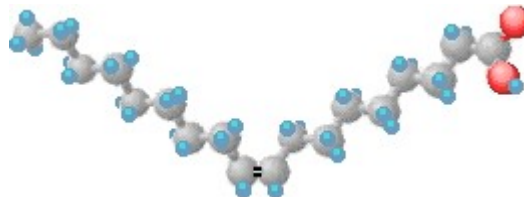
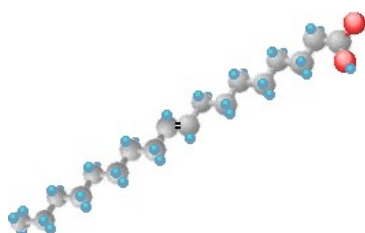
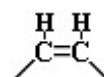
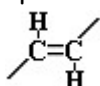
Fórmula xeral: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$

- **Insaturados:** teñen un ou máis dobres enlaces entre os átomos de carbono. Se teñen un dobre enlace chámanse monoinsaturados, se teñen máis, poliinsaturados. Os ácidos graxos insaturados presentan menor punto de fusión que os saturados de igual lonxitude de cadea. O lípidos que forman xeralmente son líquidos a temperatura ambiente, como os aceites vexetais e aceites de peixes.
- Entre os monoinsaturados, o máis importante é o ácido oleico (C_{18}), que se atopa no aceite de oliva e é o máis abundante na membrana plasmática das células animais.

Ácido oleico: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$



- Como os dobres enlaces son estruturas ríxidas, as moléculas que os conteñen poden presentarse en dúas formas: cis e trans. Nos isómeros trans, os grupos dispóñense do lado oposto de un dobre enlace, mentres que en os cis, están do mesmo lado.



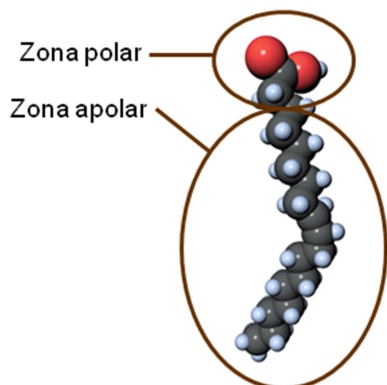
ÁCIDOS GRAXOS ESENCIAIS. Son o linoleico ($\omega 6$), linolénico ($\omega 3$). Estes ácidos graxos poliinsaturados non poden ser sintetizados polo home pero a súa presenza é necesaria, polo que hai que tomalos coa dieta.

Os ácidos graxos omega-3 atópanse no lino, nas sementes de cabaza, nas noces e, sobre todo, no peixe azul. Os ácidos graxos omega-6 atópanse nos aceites de sementes como xirasol, millo ...

Tabla 1. Ácidos grasos poliinsaturados

	OMEGA-3	OMEGA-6
AGPI esenciales	Ácido alfa-linolénico (ALA)	Ácido linoleico (LA)
AGPI no esenciales	Ácido eicosapentaenoico (EPA)	Ácido gamma-linolénico (GLA)
	Ácido docosahexaenoico (DHA)	Ácido araquidónico (AA)

3.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS



▪ **Solubilidad:** Os ácidos graxos son moléculas **anfipáticas**, é dicir, teñen unha **zona hidrófila**, con afinidade pola auga, constituída polo grupo carboxilo ($-COOH$), que sería unha especie de **cabeza polar**, e unha **zona hidrófoba** ou **cola apolar**, formada pola cadea hidrocarbonada, que é repelida pola auga. O gran tamaño desta zona é a responsable de que os ácidos graxos sexan insolubles en auga e solubles en disolventes orgánicos.

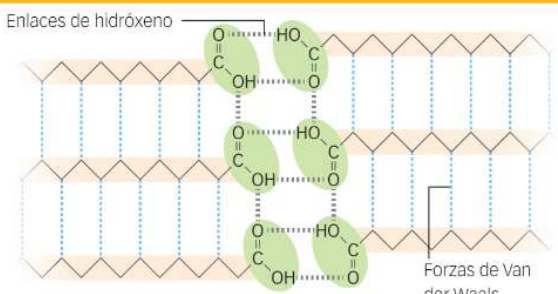
Unións entre ácidos graxos

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 constituir 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.

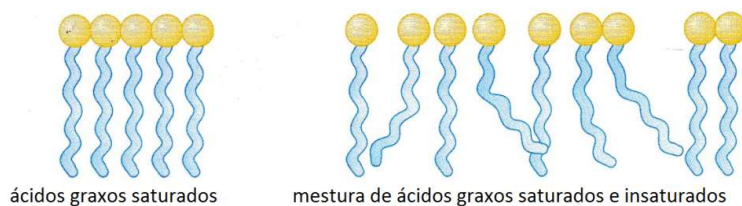
Enlaces de hidróxeno



Forzas de Van der Waals

▪ **Punto de fusión:**

- 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.
- 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.

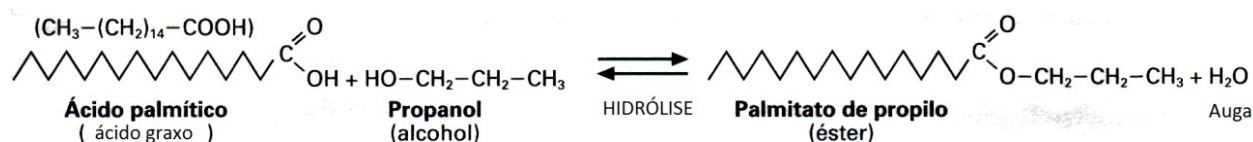


ácidos grasos saturados	fórmula	esqueleto carbonado	punto de fusión (°C)
láurico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$	12:0	44,2
mirístico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{COOH}$	14:0	53,9
palmitico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$	16:0	63,1
esteárico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$	18:0	69,6
araquídico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{COOH}$	20:0	76,5
lignocérico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COOH}$	24:0	86,0
ácidos grasos insaturados			
palmitoleico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	16:1	-0,5
oleico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	18:1	13,4
linoleico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	18:2	-5
linolénico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2) - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	18:3	-11
araquidónico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - (\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2)_3 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$	20:4	-49,5

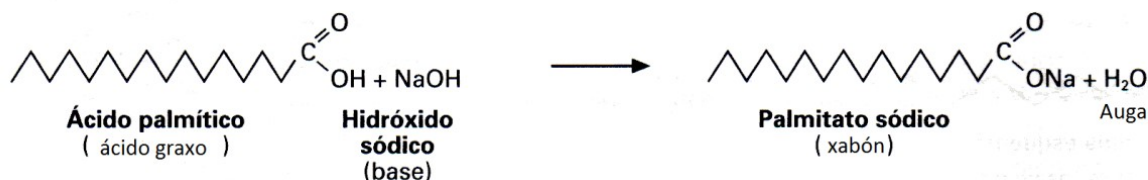
3.3.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS

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

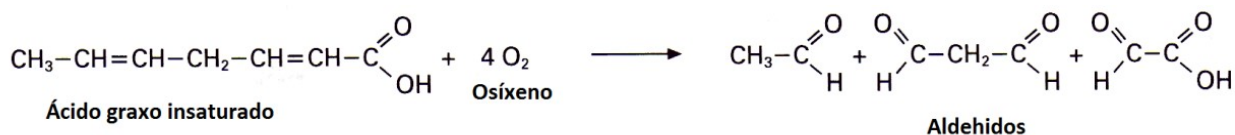
- **Esterificación:** reacción na que un ácido graxo se une a un alcol mediante un enlace covalente, formando un **enlace éster** e liberándose unha molécula de auga.



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



- **Autooxidación dos ácidos graxos:** débese á reacción dos dobres enlaces con moléculas de osíxeno. Por esta reacción, os dobres enlaces rompen e a molécula de ácido graxo escíndese, dando lugar a aldehídos. Nos tecidos dos seres vivos a reacción de autooxidación vese impedida pola acción da vitamina E.



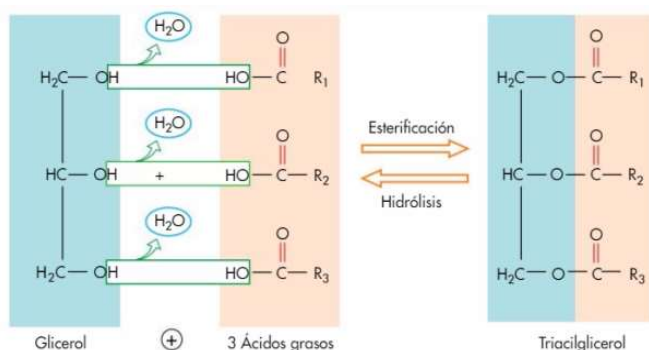
3.4. LÍPIDOS SAPONIFICABLES

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

3.4.1. 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 NEUTRAS



Son compostos ésteres da glicerina (propanotriol) con unha, dúas ou **tres moléculas** de ácidos graxos, denominándose respectivamente monoacilglicéridos, diacilglicéridos e **triacilglicéridos**.

Enlaces éster

Os mono e diacilglicéridos só aparecen na natureza en pequenas cantidades, xeralmente

como produtos intermedios da síntese ou degradación dos triacilglicéridos, que son moito máis abundantes e de maior importancia biolóxica polo que en diante referirémonos exclusivamente a eles.

-Os triacilglicéridos, tamén chamados triglicéridos ou graxas neutras, carecen de polaridade e son **insolubles en auga**.

-**Punto de fusión.**

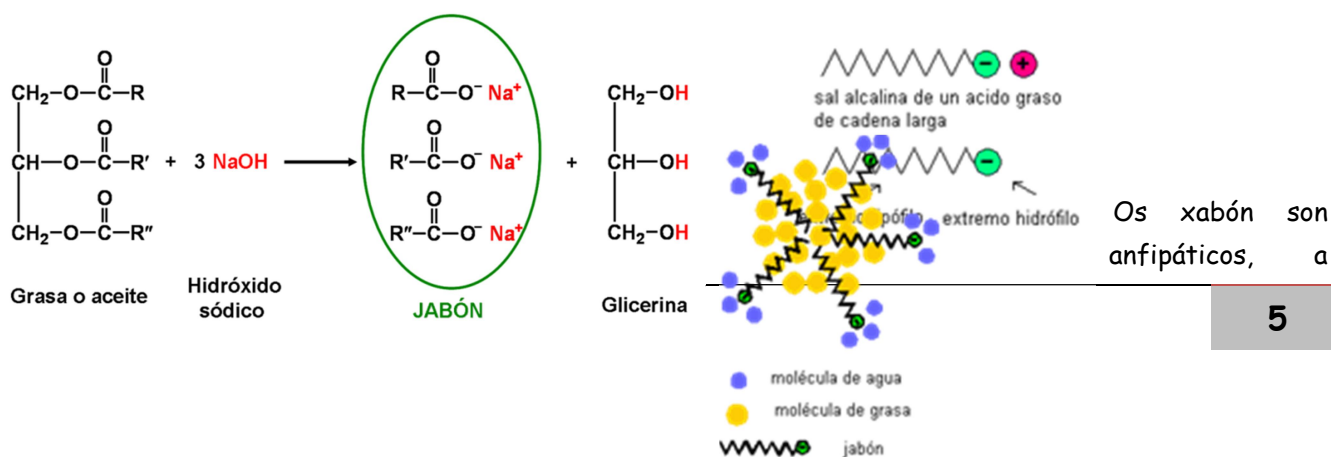
- Aceites. Os aceites de orixe vexetal conteñen fundamentalmente ácidos graxos insaturados que favorecen que o punto de fusión sexa baixo, e que sexan líquidos a temperatura ambiente. Abundan nas sementes de vexetais e nos froitos. Exemplo: o aceite de oliva na oliva. Tamén nos peixes azuis.
- As graxas 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 manteigas teñen ac. graxos de cadea curta o que fai que os puntos de fusión sexan algo máis baixos, polo que son semisólidas a T^a ambiente

-Funcións

As graxas constitúen a principal **reserva enerxética**, tanto en animais como en vexetais. Acumúlanse nos vacúolos das células vexetais e nos adipocitos dos animais. A súa combustión metabólica produce 9,4 quilocalorías por gramo, fronte a 3,75 kcal que achega igual cantidade de glúcidos

Outra importante función das graxas é a de actuar como **illantes térmicos como no tecido adiposo** da pel dos mamíferos (hipoderme)

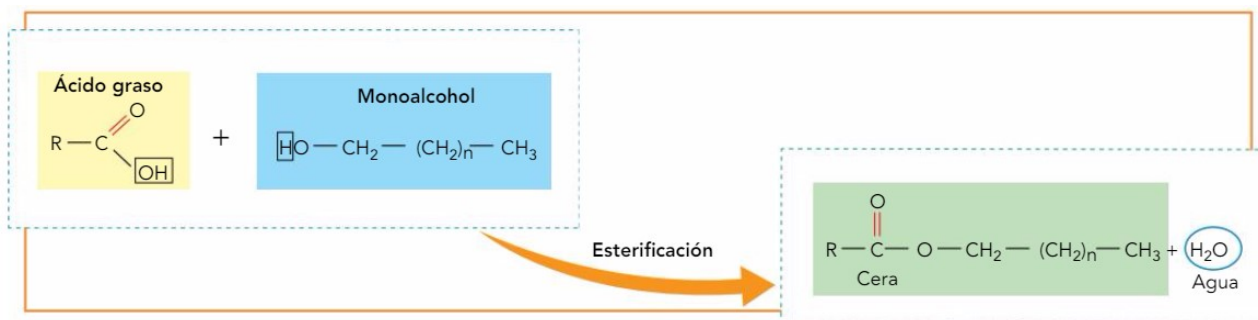
-Os acilglicéridos por a reacción de **saponificación** producen moléculas de xabón,



zona lipófila (ou hidrófoba) únese ás manchas de graxa, e a hidrófila únese á auga coa que lavamos a peza, formando micelas. Deste xeito conséguese disolver a graxa en auga.

CERAS OU CÉRIDOS

Son ésteres dun ácido graxo de cadea longa cun alcol monovalente, tamén de cadea longa. Son sólidas a temperatura ambiente



Debido a que os dous extremos da cadea teñen natureza hidrófoba, son substancias marcadamente insolubles en auga e realizan funcións de **protección** e de **revestimento**. Nos animais vertebrados recubren e impermeabilizan a pel, o pelo e as plumas, nos insectos, o exoesqueleto, e nas plantas forman unha película que recubre follas, froitos, flores e talos novos, protexendo da evaporación e dos ataques dos insectos.

3.4.2. LÍPIDOS COMPLEXOS OU HETEROLÍPIDOS

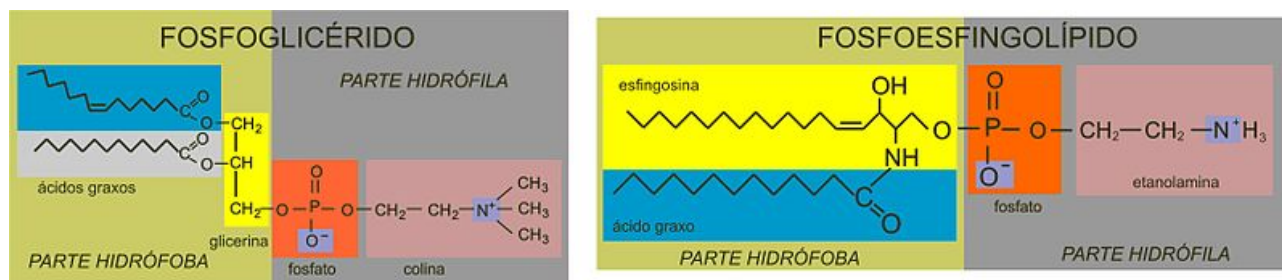
Ésteres de un alcohol, ac. graxos e outro tipo de moléculas (glícidos, ac. fosfórico...). Son as principais moléculas constitutivas da dobre capa lipídica das membranas celulares, polo que tamén se lles chama **lípidos de membrana**.

Teñen **comportamento anfipático**.

FOSFOLÍPIDOS

Son os principais compoñentes das membranas celulares, deben o seu nome a que presentan un ac. fosfórico na súa molécula. Están formados pola esterificación de ac. graxos (1-2) + alcol (glicerina/esfingosina) + ac fosfórico ao que se une normalmente un aminoalcohol.

- Os máis abundantes son os **glicerofosfolípidos** (tamén chamados fosfoglicéridos ou fosfoacilglicéridos), que teñen como alcol a glicerina



- Fosfoesfingolípidos ou esfingofosfolípidos:** Son ésteres formados por un alcol de cadea longa,

a esfingosina, e un ácido graxo formando unha molécula chamada ceramida. A ceramida únese a un ácido fosfórico e un aminoalcohol.

Son moi abundantes nas vainas de mielina que protexen aos axóns das neuronas.

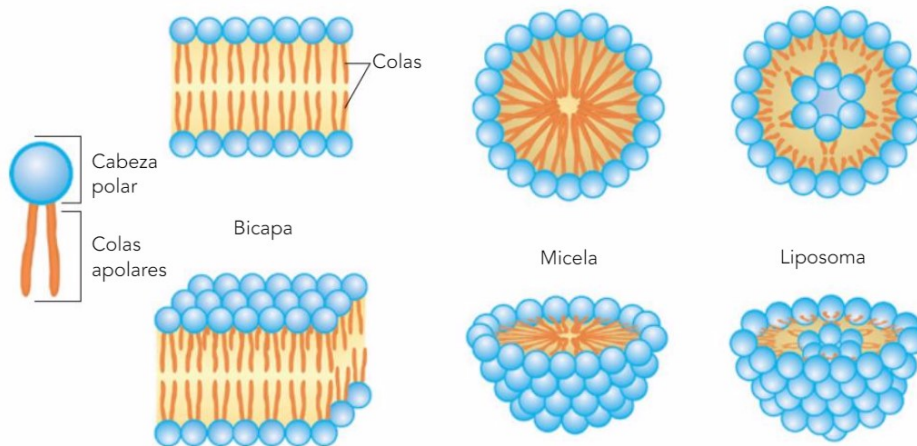
- **Comportamento na auga.**

Os fosfolípidos posúen unha parte hidrófila, a cabeza polar: formada polo ac. fosfórico (e o aminoalcohol) e outra hidrófoba :resto da molécula, con dous colas apolares, de aí a súa **natureza anfipática**.

Todas as moléculas anfipáticas cando se colocan no seo da auga dispóñense 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

. Estas estruturas poden ser de 4 tipos:

- **Monocapas:** son estruturas laminares 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, xenes).



Desta propiedade deriva a súa **función biolóxica**: todas as membranas celulares están formadas por unha dobre capa de fosfolípidos, na que as colas apolares de ambas capas quedan enfrontadas, mentres que as cabezas polares se orientan cara ao medio externo e interno, ambos acuosos

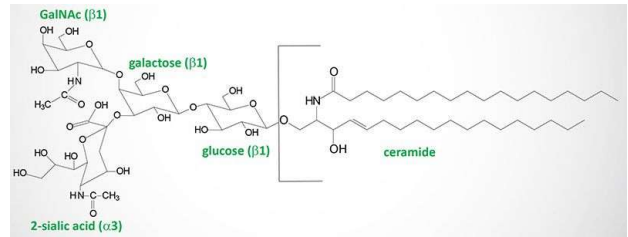
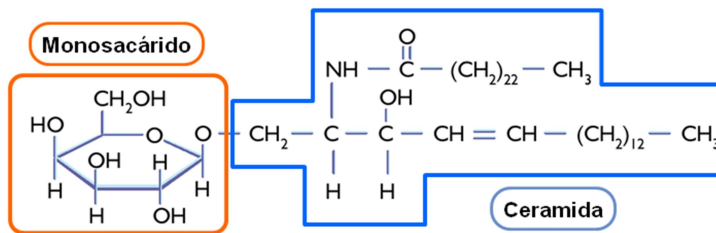
- **Glicolípidos ou Glicoesfingolípidos**

Están formados pola unión da ceramida (ac. graxo e alcol), e un glícido (mono ou oligosacárido).

Atópanse formando parte da cara externa das bicapas lipídicas das membranas citoplasmáticas de tódalas células, pero son especialmente abundantes nas neuronas do cerebro. A variabilidade da secuencia de glúcidos, fai que formen moléculas diversas que, xunto cas glicoproteínas, poden actuar como antíxenos , receptores de membrana e recoñecemento celular.

Poden dividirse en dous grupos:

- Os **cerebrósidos** son moléculas nas que á ceramida se une xeralmente a un monosacárido.



- Os **gangliósidos** son moléculas nas que a ceramida se une a un oligosacárido complexo.

LÍPIDOS INSAPONIFICABLES

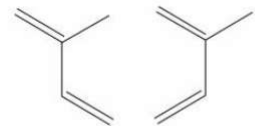
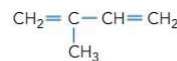
Non poden formar xabóns ao carecer de ácidos graxos. Son menos abundantes que os lípidos saponificables, pero entre eles atópanse algúns que realizan importantes funcións biolóxicas, como vitaminas ou hormonas.

Clasifícanse en: terpenos, esteroides e prostaglandinas .

3.4.3. TERPENOS OU ISOPRENOIDES

Son derivados da polimerización de moléculas de **isopreno** (2-metil-1,3-butadieno), dando lugar a estruturas liñais ou cíclicas. Son moi abundantes nas células vexetais.

■ Fórmula del isopreno

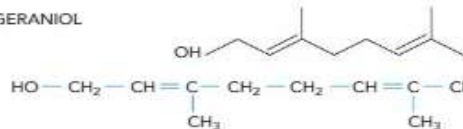


Clasificación de los terpenos

Monoterpenos

Están formados por dos isoprenos. Son la mayoría de las esencias vegetales, como el mentol, el geraniol, etc.

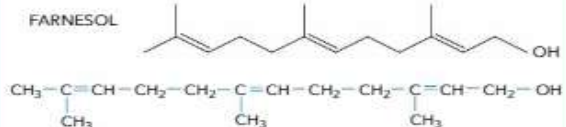
GERANIOL



Sesquiterpenos

Presentan tres isoprenos, como el farnesol.

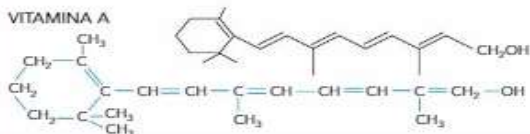
FARNESOL



Diterpenos

Contienen cuatro isoprenos. Aquí se incluyen el fitol, que forma parte de la clorofila, y las vitaminas A, E y K.

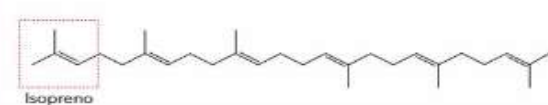
VITAMINA A



Triterpenos

Contienen seis unidades de isopreno. A este grupo pertenece el escualeno, que es el precursor del colesterol.

ESCUALENO



Tetraterpenos

Están constituidos por ocho isoprenos. A este grupo pertenecen los carotenoides, que son pigmentos vegetales. Comprenden las xantofilas (amarillentas) y los carotenos (anaranjados). El β-caroteno es el precursor de la vitamina A.

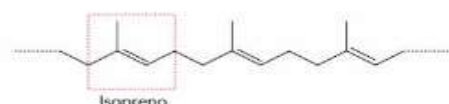
β-CAROTENO



Politerpenos

Contienen muchas unidades de isopreno, como, por ejemplo, el caucho.

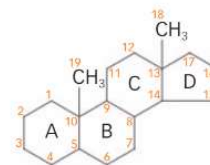
(Segmento de una cadena de caucho)



3.4.4. ESTEROIDES

Son derivados dun composto cíclico chamado esterano, formado por 4 aneis (3 ciclohexanos e 1 ciclopentano).

Son esteroides os ESTEROIS e as HORMONAS ESTEROIDES.



Molécula de esterano. Composta por tres aneis de ciclohexano (A, B e C) unidos a un ciclopentano (D).

ESTEROIS

Alcois de esteroides. Destacan seguintes:

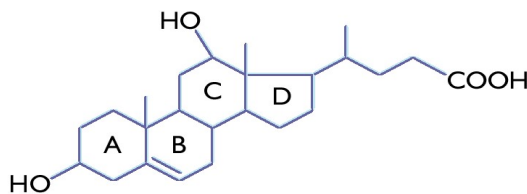
- **Colesterol:** forma parte da membrana plasmática das células animais, ás que confire estabilidade, xa que fixa as moléculas de fosfolípidos.

O colesterol é moi abundante no organismo, e é o precursor doutros esteroides imprescindibles para o desenvolvemento de moitos organismos.

Con todo, o seu nome adquiriu mala fama dende que se lle relaciona con enfermidades cardiovasculares. O exceso de colesterol ou dos seus ésteres no torrente sanguíneo provoca que se deposite en forma de placas nas arterias, formando as placas de ateroma. As placas de ateroma provocan ateroesclerose e estreitamento das arterias. Se algunha arteria do sistema coronario se chega a obstruír, producirá un infarto de miocardio. No cerebro, un excesivo estreitamento dalgunha arteria pode provocar un ictus.

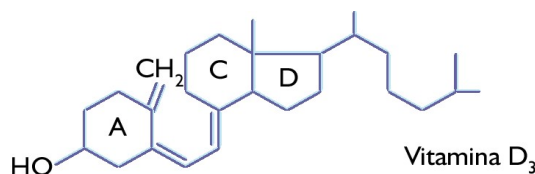
Nos animais, o **colesterol é precursor doutros moitos esteroides** como ácidos biliares, o grupo das vitaminas D e as hormonas esteroides.

- **Sales biliares.** Fórmanse no fígado a partir do colesterol, forman parte da bile; a súa función é emulsionar as graxas no intestino para facilitar a súa posterior dixestión.



Ácido cólico

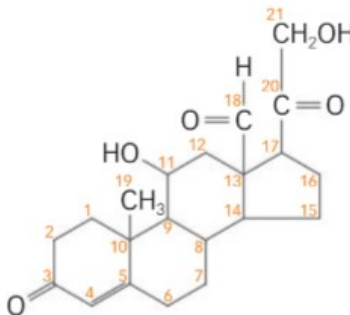
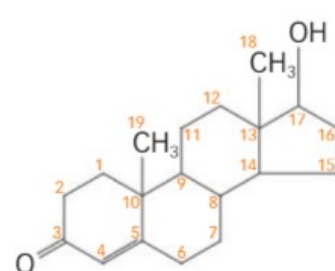
- **Grupo de vitaminas D.** Regulan o metabolismo do calcio e do fósforo e a súa absorción intestinal.



Vitamina D₃

HORMONAS ESTEROIDES

Diferéncianse as hormonas suprarrenais, que se producen na codia das cápsulas suprarrenais, e as hormonas sexuais, que se producen nos órganos sexuais masculinos e femininos.

Principais hormonas esteroides	
Hormonas suprarrenais	Hormonas sexuais
Cortisol. Favorece a síntese de glicosa e de glicóxeno, así como o catabolismo dos lípidos e proteínas. Sintetiza nas cápsulas suprarrenais situadas sobre o extremo apical dos riles.	Proxesterona. Actúa na primeira parte do ciclo menstrual preparando os órganos sexuais femininos para a xestación e a implantación do embrión.
Aldosterona. Incrementa a reabsorción de ións sodio e cloro no ril. Sintetiza nas cápsulas suprarrenais.  The diagram shows the chemical structure of Aldosterone, a steroid hormone. It features a four-ring steroid nucleus with a ketone group at C3, a double bond between C4 and C5, a hydroxyl group at C11, and a side chain at C17 consisting of a ketone group at C20 and a hydroxymethyl group at C21. Carbons are numbered 1 through 21.	Testosterona. É a responsable dos caracteres sexuais masculinos. Sintetiza nos testículos.  The diagram shows the chemical structure of Testosterone, a steroid hormone. It features a four-ring steroid nucleus with a ketone group at C3, a double bond between C4 and C5, and a methyl group at C13. Carbons are numbered 1 through 19.

3.4.5. PROSTAGLANDINAS

Sintetízanse a partir de ácidos graxos poliinsaturados de 20 carbonos, como o ácido araquidónico. As funcións destes lípidos son diversas, en ocasións antagónicas, e están relacionadas coas inflamacións:

- Interven en procesos inflamatorios que provocan febre, rubor, edema e dor.
- Diminúen a presión arterial ao favorecer a eliminación de sustancias polos riles.
- Provocan a contracción da musculatura lisa, por exemplo no parto.
- Interven na coagulación sanguínea, favorecen a agregación de plaquetas (a aspirina reduce a síntese de prostaglandinas)

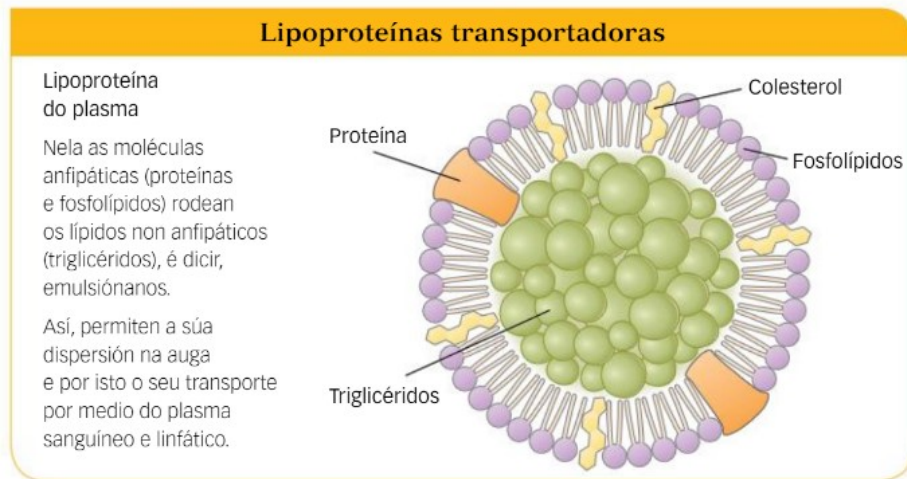
3.5. FUNCIÓNS BIOLÓXICAS DOS LÍPIDOS

- **Reserva enerxética:** Os lípidos son a principal reserva enerxética do organismo. A combustión metabólica dun gramo de lípido produce 9,4 quilocalorías, máis do dobre da enerxía que a mesma cantidade de azucres ou proteínas (4,1 kcal).
- **Estrutural:** son compoñentes fundamentais das membranas celulares.
- **Protectora:** 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...
- **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 dos lípidos apolares no sangue, como os triglicéridos ou o colesterol, faise grazas a lipoproteínas formadas no fígado.

COLESTEROL E ARTEROSCLEROSE

- As lipoproteínas son micelas formadas por moléculas anfipáticas como fosfolípidos e cadeas polipeptídicas (tamén anfipáticas).

As lipoproteínas, según a súa densidade poden ser: quilomicrons, VLDL, LDL, HDL, a maior contido en lípidos menor densidade.



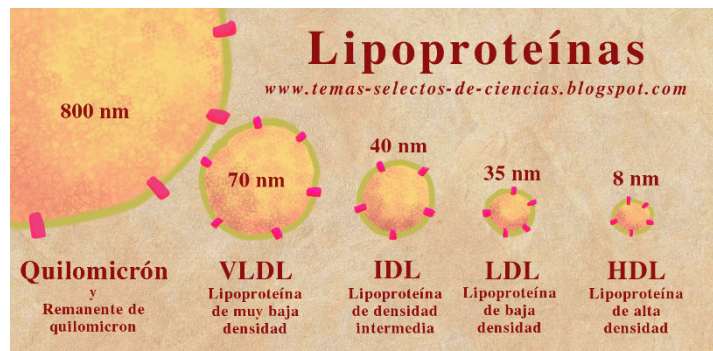
No interior das lipoproteínas transpórtanse triglicéridos e ésteres do colesterol, o colesterol libre transpórtase na membrana externa.

O transporte realízase dende o intestino ata as células adiposas ou musculares polos quilomicrones.

As LDL e VLDL transportan os lípidos dende o fígado cara as células, e as HDL dende as células ata o fígado.

Unha dieta con alto contido en graxas saturadas, graxas trans e colesterol producirá un exceso de lipoproteínas de baixa ou moi baixa densidade, concentrándose no sangue.

As dietas pobres en graxas saturadas favorecen a formación de HDL, que favorecen o transporte do exceso do colesterol ao fígado, onde se elimina en forma de sales biliares.



As LDL deposítanse nos vasos sanguíneos e acumúlanse na parede arterial, o que provoca unha resposta inflamatoria que atrae aos macrófagos. Co tempo fórmase unha placa de ateroma: unha masa de lípidos, células inflamatorias e tecido que crece e endurece co paso do tempo, reducindo o diámetro do vaso sanguíneo e restrinxindo o fluxo sanguíneo e favorecendo a formación de coágulos sanguíneos (trombose). Os infartos de miocardio e os ictus adoitan ser consecuencia desta situación.