

QFL-0343 – Reatividade de Compostos Orgânicos II e Biomoléculas
Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

Alunos:

Beatriz Mayumi Tagima
Willian Maranhão

Nº USP: 8566591
Nº USP: 3682470

LIPÍDEOS, ÁCIDOS GRAXOS E FOSFOLIPÍDEOS

Lipídeos

A palavra lipídio deriva do grego lipos, que significa gordura. Os lipídios são definidos como toda substância orgânica solúvel em solventes orgânicos não polares e a partir dessa propriedade é que são classificados e não, pela sua estrutura.

Eles apresentam funções tanto na estrutura das membranas celulares como também nos processos metabólicos. Portanto, devem estar presentes na dieta humana, podendo serem consumidos na forma de óleos vegetais, gordura animal e vitaminas lipossolúveis.

Os lipídios apresentam duas partes em sua estrutura: parte hidrofóbica (cadeia hidrocarbônica), que gera o aspecto oleoso da substância, e parte hidrofílica. E é a partir de sua estrutura que se define as propriedades físicas.

Os lipídios diferem das outras classes de biomoléculas naturais (carboidratos, proteínas e ácidos nucleicos), pois são mais solúveis em solventes apolares ou fracamente polares (éter dietílico, hexano, diclorometano) do que em água. Eles incluem uma variedade de tipos estruturais.

Ácidos Graxos

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias longas de hidrocarbonetos que são encontrados na natureza. Eles são não ramificados e contêm um número par de carbonos porque são sintetizados a partir de acetato, um composto com dois carbonos.

Ácidos graxos podem ser saturados com hidrogênio (e, portanto, não têm ligações duplas carbono-carbono) ou insaturados (e têm ligações duplas carbono-carbono). Ácidos graxos com mais de uma ligação dupla são chamados ácidos graxos poliinsaturados.

Omega indica a posição da primeira ligação dupla em um ácido gordo insaturado, contando a partir da extremidade de metilo. Por exemplo, o ácido linoleico é um ácido graxo omega-6 porque a sua primeira ligação dupla é após o sexto carbono e o ácido linolênico é um ácido graxo omega-3 porque a sua primeira ligação dupla é após o terceiro carbono.

Triacilgliceróis

As gorduras são um tipo de lipídio. Elas têm várias funções nos sistemas vivos, incluindo a função de armazenamento de energia. Embora os carboidratos também sirvam como fonte de energia facilmente disponível, uma massa igual de gordura fornece mais de duas vezes a quantidade de energia. Para um organismo é mais eficiente armazenar energia na forma de gordura, porque isso exige menos massa do que o armazenamento da mesma quantidade de energia em carboidratos ou proteínas.

As gorduras e os óleos são misturas de **triacilgliceróis** que ocorrem naturalmente. Também são chamados de **triglicérides** ou **triglicerídios**. A diferença entre eles é que as **gorduras** são **sólidas à temperatura ambiente** e os **óleos** são **líquidos**. Em geral, ignoramos essa distinção e nos referimos aos dois grupos como gorduras.

São compostos nos quais cada um dos três grupos OH de glicerol forma um éster com um ácido graxo. Se os três componentes de ácidos graxo de um triglicerídeo forem iguais, o composto é chamado de triglicerídeo simples. Triglicerídeos misturados contêm dois ou três componentes de ácidos graxos diferentes e são mais comuns do que os triglicerídeos simples.

Fosfolipídeos

A característica central na arquitetura das membranas biológicas é uma dupla camada de lipídeos que atua como barreira à passagem de moléculas polares e íons. Os lipídeos de membrana são anfipáticos: uma extremidade da molécula é hidrofóbica e a outra é hidrofílica. Suas interações hidrofóbicas entre si e suas interações hidrofílicas com a água direcionam o seu empacotamento em camadas, chamadas de bicamadas de membrana.

As porções hidrofílicas nesses compostos anfipáticos podem ser tão simples quanto um único grupo –OH em uma extremidade do sistema de anéis do esterol, ou podem ser bem mais complexas. Nos **glicerofosfolipídeos** e alguns **esfingolipídeos**, o grupo cabeça polar está unido à porção hidrofóbica por uma ligação **fosfodiéster**; esses são os **fosfolipídeos**.

Os **glicerofosfolipídeos**, também chamados de **fosfoglicerídeos**, são lipídeos de membrana nos quais dois ácidos graxos estão unidos por ligação éster ao primeiro e ao segundo carbono do glicerol e um grupo fortemente polar ou carregado está unido por ligação fosfodiéster ao terceiro carbono. Os glicerofosfolipídeos são denominados como derivados do composto precursor, o ácido fosfatídico. Como os ácidos graxos nos glicerofosfolipídeos podem ser qualquer um de uma ampla variedade, um dado fosfolipídeo (p.ex., fosfatidilcolina) pode consistir em várias espécies moleculares, cada qual com seu complemento único de ácidos graxos. A distribuição de espécies moleculares é específica para diferentes organismos, diferentes tecidos do mesmo organismo e diferentes glicerofosfolipídeos na mesma célula ou tecido.

O ácido fosfatídico é produto de uma sequência de etapas, nas quais o primeiro estágio é uma transferência de acila para o 1-glicerol 3-fosfato (da redução de di-hidroxiacetona 3-fosfato). A hidrólise da função éster fosfato do ácido fosfatídico dá um diacilglicerol, o qual reage com uma terceira molécula de acilcoenzima A para produzir um triacilglicerol.

Os ácidos fosfatídicos não apenas são intermediários na biossíntese dos triacilgliceróis, como também são precursores biossintéticos de outros membros de um grupo de compostos chamado de *fosfoglicerídeos* ou *fosfatídeos de glicerol*.

Um fosfolípido importante é a **fosfatidilcolina**, também chamado de *lecitina*. A fosfatidilcolina é uma mistura de diésteres do ácido fosfórico. Uma função éster é derivada de um diacilglicerol, enquanto que a outra é uma unidade colina.

A fosfatidilcolina possui um “grupo cabeça” polar hidrofílico (a unidade colina com carga positiva e a unidade fosfato com carga negativa) e duas “caudas” apolares lipofílicas (hidrofóbicas) (os grupos acila).

Em determinadas condições, como na interface de duas fases aquosas, a fosfatidilcolina forma aquilo que é chamado de dupla camada lipídica. Como existem dois grupos acila de cadeia longa em cada molécula, a montagem mais estável tem os grupos polares solvatados pelas moléculas de água nas superfícies superior e inferior e os grupos acila lipofílicos direcionados para o interior da dupla camada.

A fosfatidilcolina é um componente importante das membranas celulares, mas estas são mais do que simplesmente duplas camadas lipídicas. Embora sua composição varie de acordo com a fonte, uma membrana típica contém quantidades mais ou menos iguais de lipídios e proteínas, e a quantidade de colesterol da fração lipídica pode se aproximar daquela da fosfatidilcolina. A fração lipídica é responsável pela estrutura da membrana.

A fosfatidilcolina fornece a camada dupla que é a barreira entre o que está dentro e o que está fora da célula. O colesterol se mistura à fosfatidilcolina para conferir uma medida extra de rigidez à membrana. A fração de proteínas é responsável por grande parte da função da membrana. Materiais apolares podem se difundir por meio da camada dupla de um lado a outro com relativa facilidade, mas os materiais polares, particularmente os íons metálicos como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , não podem. O transporte de íons metálicos é auxiliado pelas proteínas da membrana. Essas proteínas pegam um íon metálico da fase aquosa de um lado da membrana e o abrigam do ambiente hidrofóbico enquanto o transportam para a fase aquosa do outro lado da membrana. Os antibióticos ionóforos, tais como a monensina, interrompem o funcionamento normal das células, facilitando o transporte de íons metálicos através das membranas celulares.

Referências

Bruice, Paula Y. Organic Chemistry. Upper Saddle River, NJ: Pearson/Prentice Hall, 7ª ed., 2004;

Carey, F. A., Química orgânica: volume 2. Trad. Kátia A. Roque.. [et al.], 7ª ed. Porto Alegre : AMGH, 2011.

Nelson, D. L., Cox, M.M. Princípios de bioquímica de Lehninger. Trad. Ana Beatriz Gorini da Veiga ... et al.], 6ª ed., Porto Alegre : Artmed, 2014.

Vollhardt, P., Schore, N. Química orgânica: estrutura e função. Trad. Flavia Martins da Silva ... [et al.], 6ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2013.