

Carboidratos

E

Lipídios

QBQ0104 – 2023

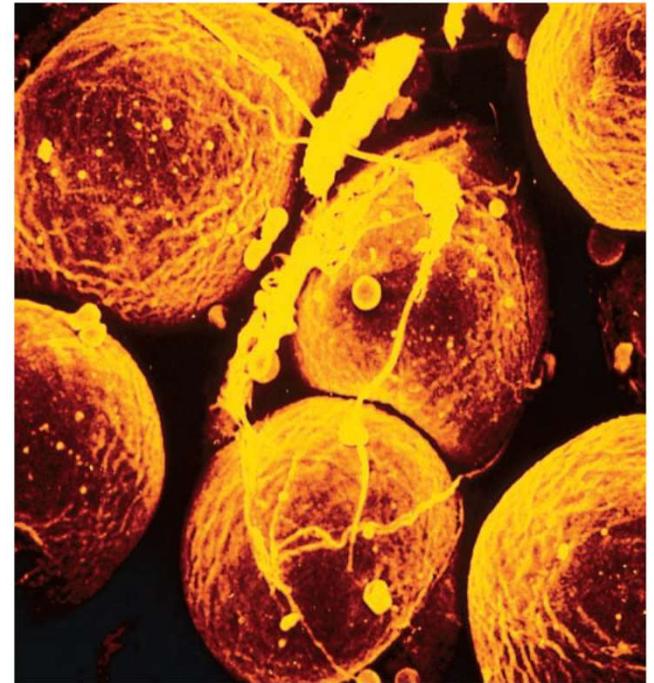
Lipídeos e Membranas Biológicas

Ácidos graxos:

Principal característica - *insolúveis em água*

Funções

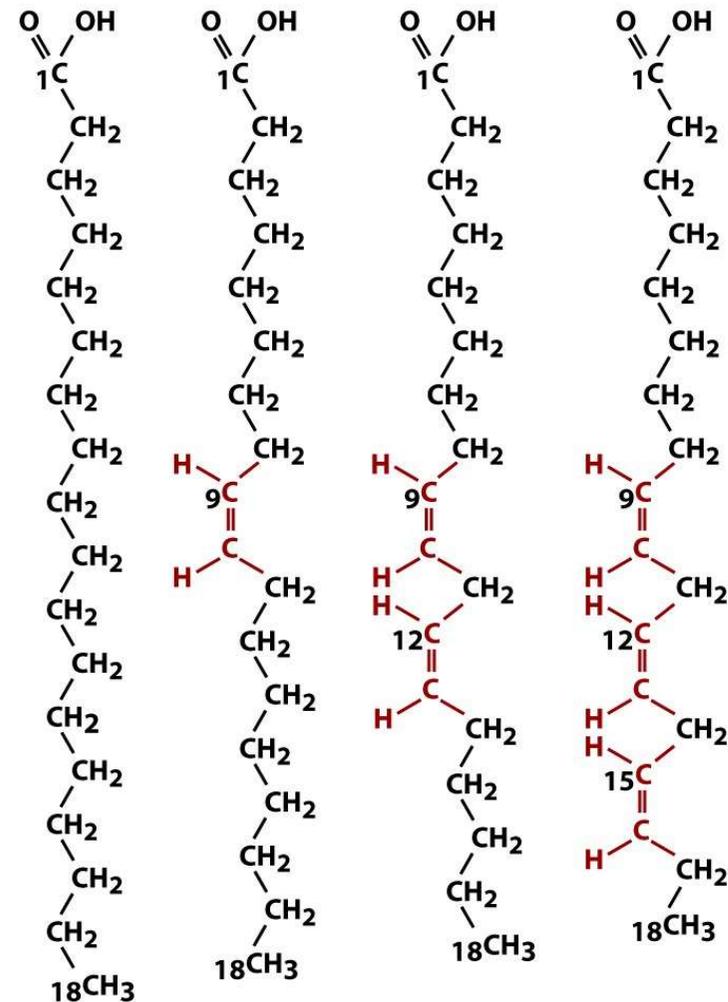
- Reserva energética
- Componentes de membranas
Fosfolipídios e colesterol
- Mensageiros intracelulares



Microscopia eletrônica
de adipócitos

Estrutura dos Ácidos graxos:

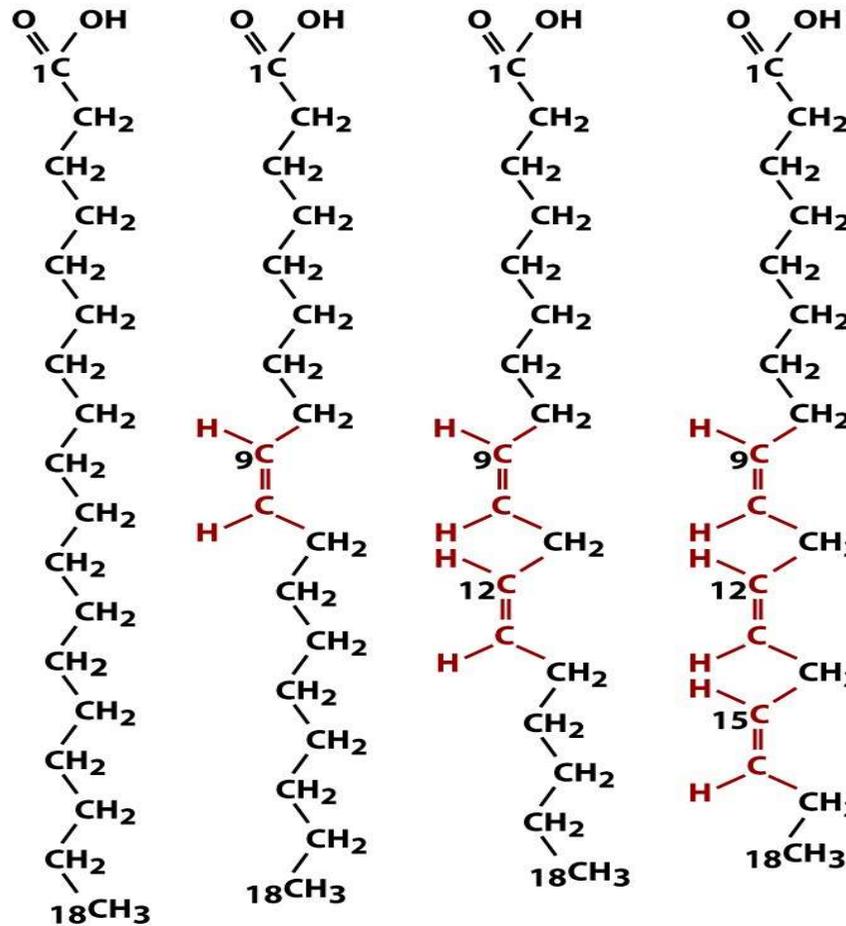
- Ácidos monocarboxílicos, geralmente com uma cadeia carbônica longa, (4 a 36 átomos de carbono)
- Saturados ou insaturados
- Carboxila : polar
- Cadeia carbônica: parte apolar



Stearic acid **Oleic acid** **Linoleic acid** **α-Linolenic acid**

Figure 9-1 Fundamentals of Biochemistry, 2/e
© 2006 John Wiley & Sons

Ácidos graxos, nomenclatura:



Stearic acid Oleic acid Linoleic acid α -Linolenic acid

Figure 9-1 Fundamentals of Biochemistry, 2/e
© 2006 John Wiley & Sons

18:0 18:1 (Δ^9) 18:2 ($\Delta^{9, 12}$) 18:3 ($\Delta^{9, 12, 15}$)

Poli-insaturados (PUFA)

ω -9

ω -6

ω -3

Ácidos graxos, curiosidade:

Razão recomendada para ingestão de poli-insaturados:

ω -6 e ω -3: 1:1 até 4:1

Razão na dieta americana: 10:1 a 30:1

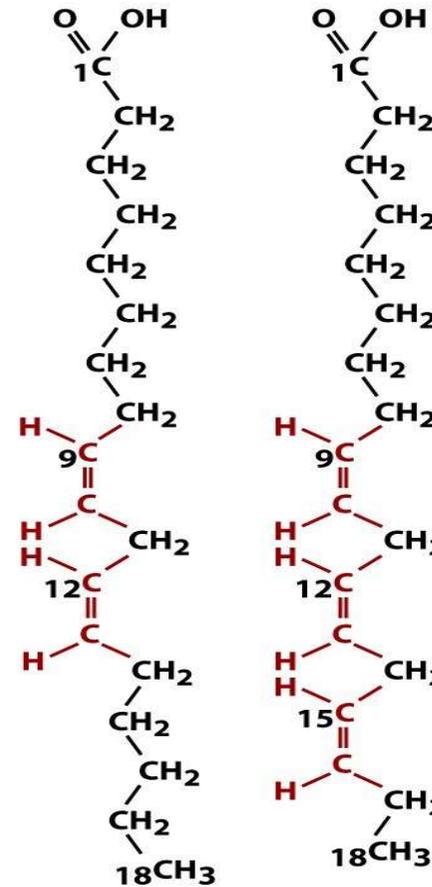
fontes

ω -6

Óleo de milho e girassol

ω -3

peixes



Linoleic acid **α -Linolenic acid**
mistry, 2/e

18:2 ($\Delta^{9, 12}$) 18:3 ($\Delta^{9, 12, 15}$)

ω -6

ω -3

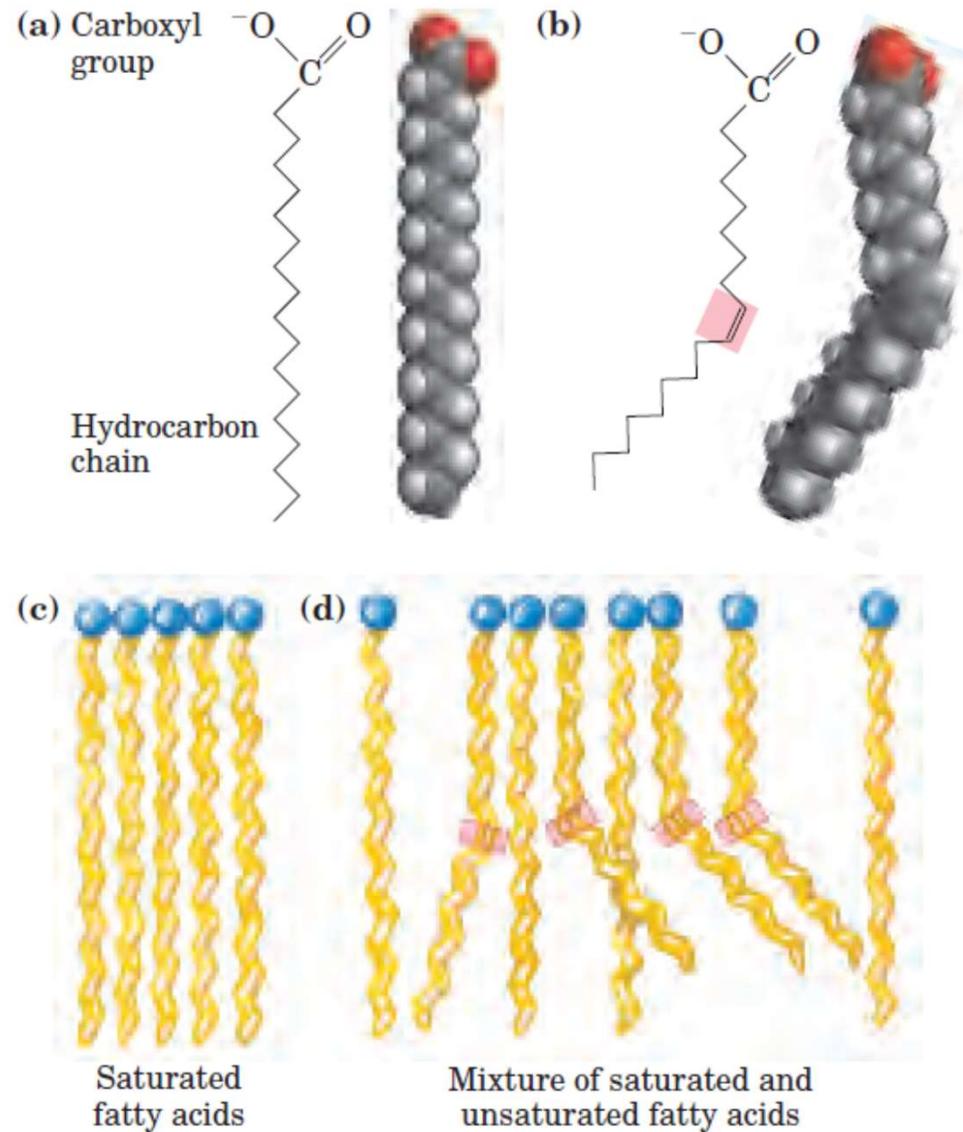
Poli-insaturados (PUFA)

Ácidos graxos, algumas convenções:

Duplas ligações dos ácidos graxos não são quase nunca conjugadas, e sim separadas por um grupo metilênico:



Em praticamente todos os ácidos graxos que ocorrem na natureza, as duplas ligações estão na configuração **cis**.

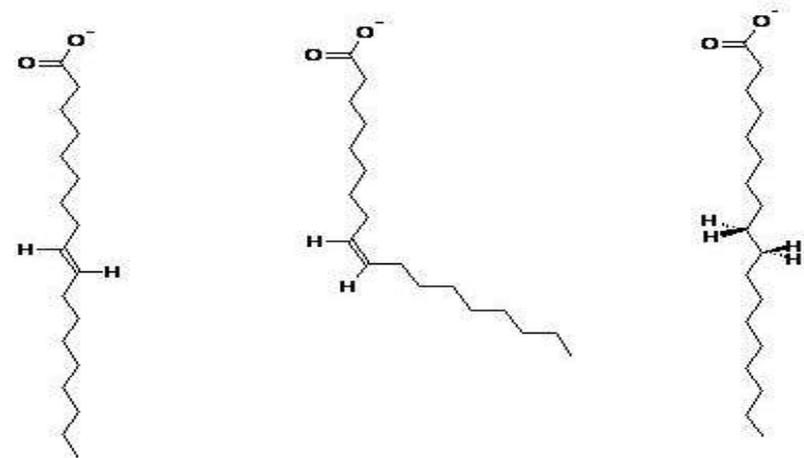
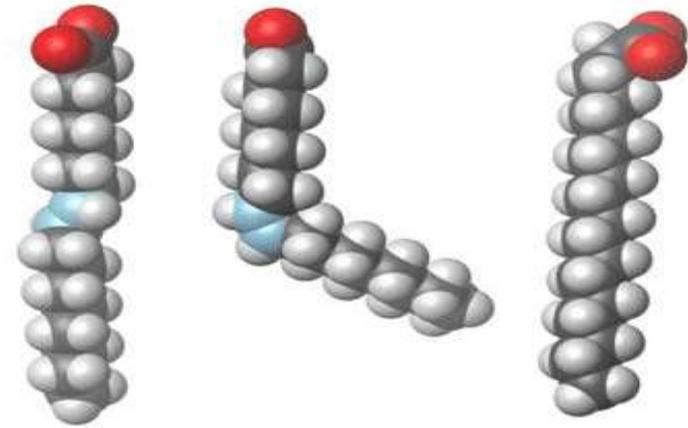


Gordura Cis e trans :

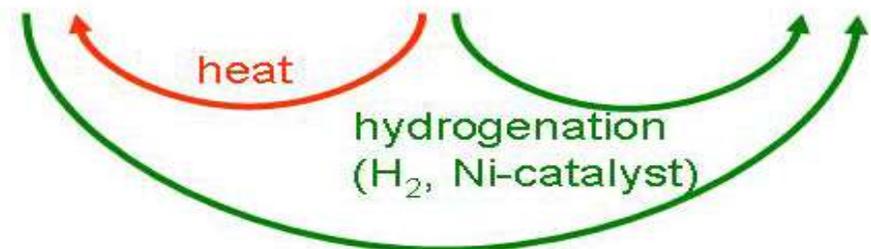
Lipídeos poli-insaturados expostos ao ar- oxidação das duplas ligações – “gordura rançosa”

Industria- hidrogenação das duplas ligações para evitar oxidações.

Problema: hidrogenação gera gordura trans: Ligada a inflamação e aterosclerose



elaidic acid (trans unsat.) oleic acid (cis unsat.) stearic acid (saturated)

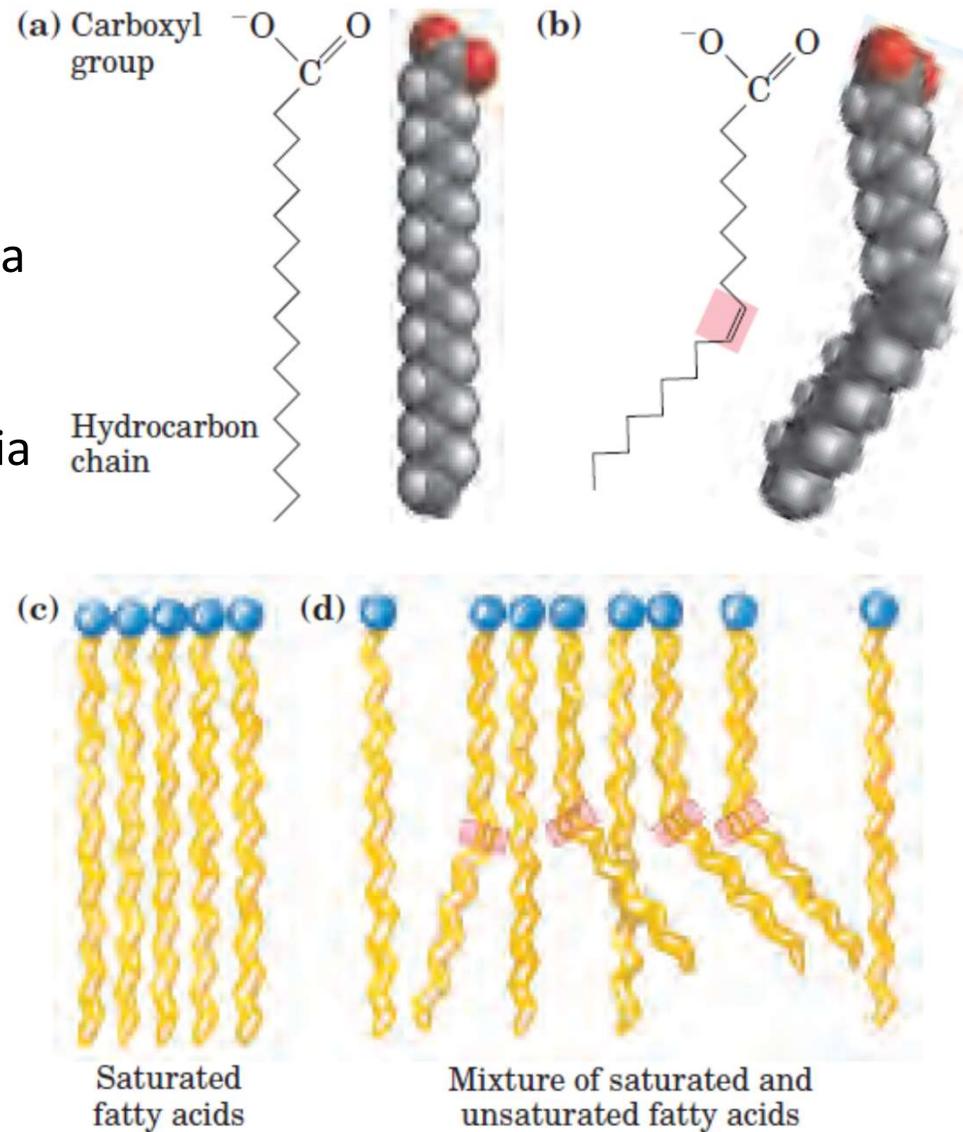


Ácidos graxos, propriedades:

Solubilidade em água:
Quanto mais longo e com menos insaturações, mais insolúvel em água o ácido graxo será.

Ácidos graxos saturados: consistência de cera a T ambiente
Devido ao grau de empacotamento

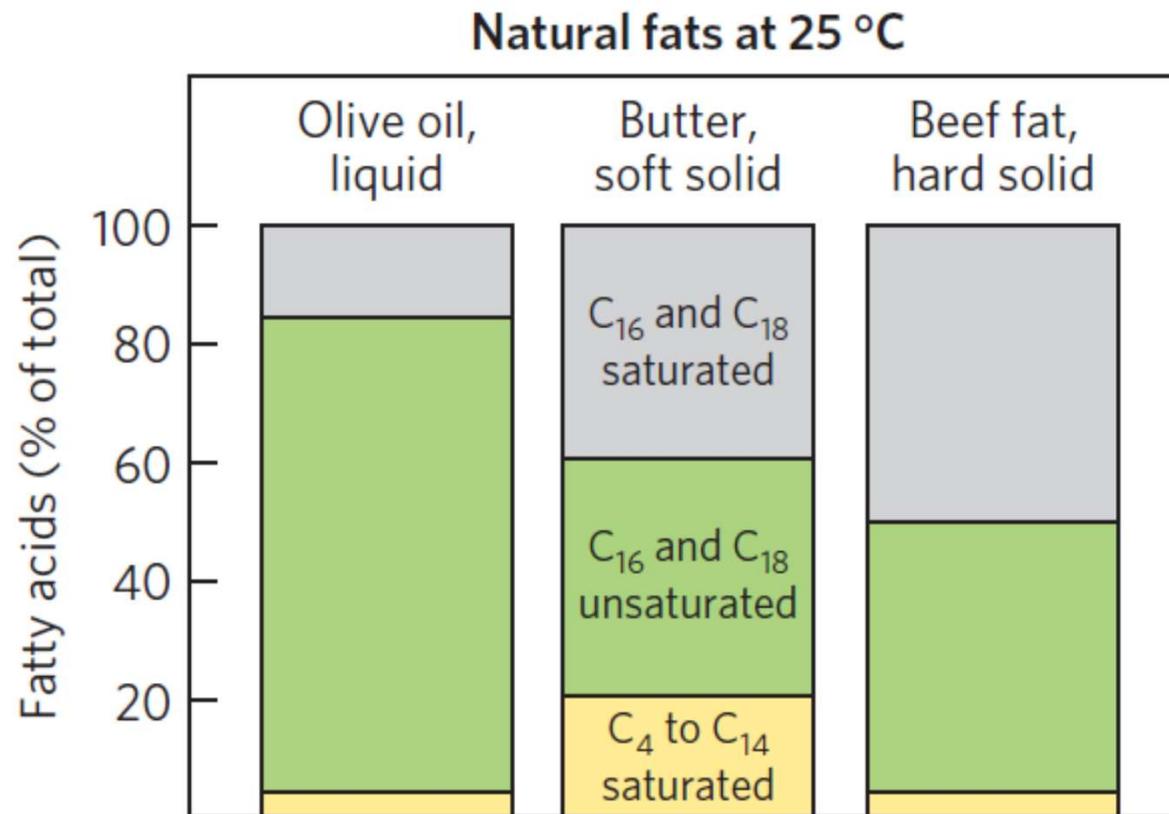
Ácidos insaturados precisam de menos energia térmica para desordena-los (passar do estado sólido para o líquido)



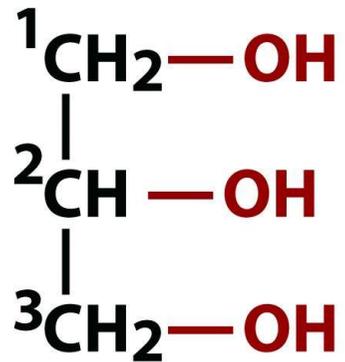
Ácidos graxos, propiedades:

Carbon skeleton	Structure*	Systematic name [†]	Common name (derivation)	Melting point (°C)	Solubility at 30 °C (mg/g solvent)	
					Water	Benzene
12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	<i>n</i> -Dodecanoic acid	Lauric acid (Latin <i>laurus</i> , "laurel plant")	44.2	0.063	2,600
14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	<i>n</i> -Tetradecanoic acid	Myristic acid (Latin <i>Myristica</i> , nutmeg genus)	53.9	0.024	874
16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	Palmitic acid (Latin <i>palma</i> , "palm tree")	63.1	0.0083	348
18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	<i>n</i> -Octadecanoic acid	Stearic acid (Greek <i>stear</i> , "hard fat")	69.6	0.0034	124
20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	<i>n</i> -Eicosanoic acid	Arachidic acid (Latin <i>Arachis</i> , legume genus)	76.5		
24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	<i>n</i> -Tetracosanoic acid	Lignoceric acid (Latin <i>lignum</i> , "wood" + <i>cera</i> , "wax")	86.0		
16:1(Δ ⁹)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>cis</i> -9-Hexadecenoic acid	Palmitoleic acid	1-0.5		
18:1(Δ ⁹)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>cis</i> -9-Octadecenoic acid	Oleic acid (Latin <i>oleum</i> , "oil")	13.4		
18:2(Δ ^{9,12})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-Octadecadienoic acid	Linoleic acid (Greek <i>linon</i> , "flax")	1-5		
18:3(Δ ^{9,12,15})	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic acid	α-Linolenic acid	-11		
20:4(Δ ^{5,8,11,14})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-Icosatetraenoic acid	Arachidonic acid	-49.5		

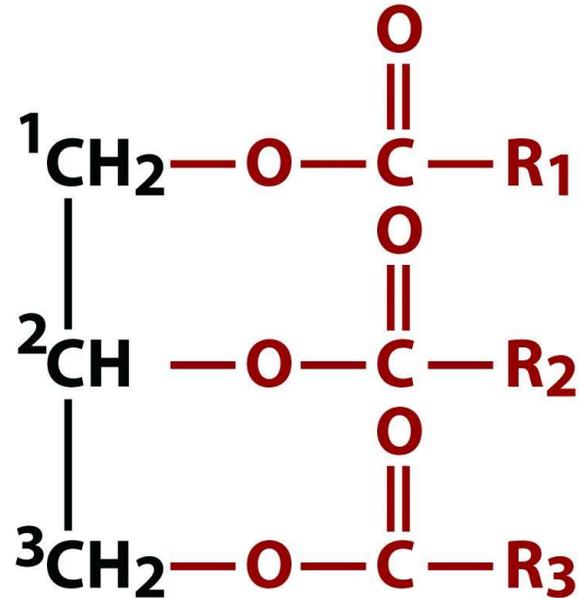
Ácidos graxos, composição nos alimentos e consistência



Ácidos graxos - armazenamento



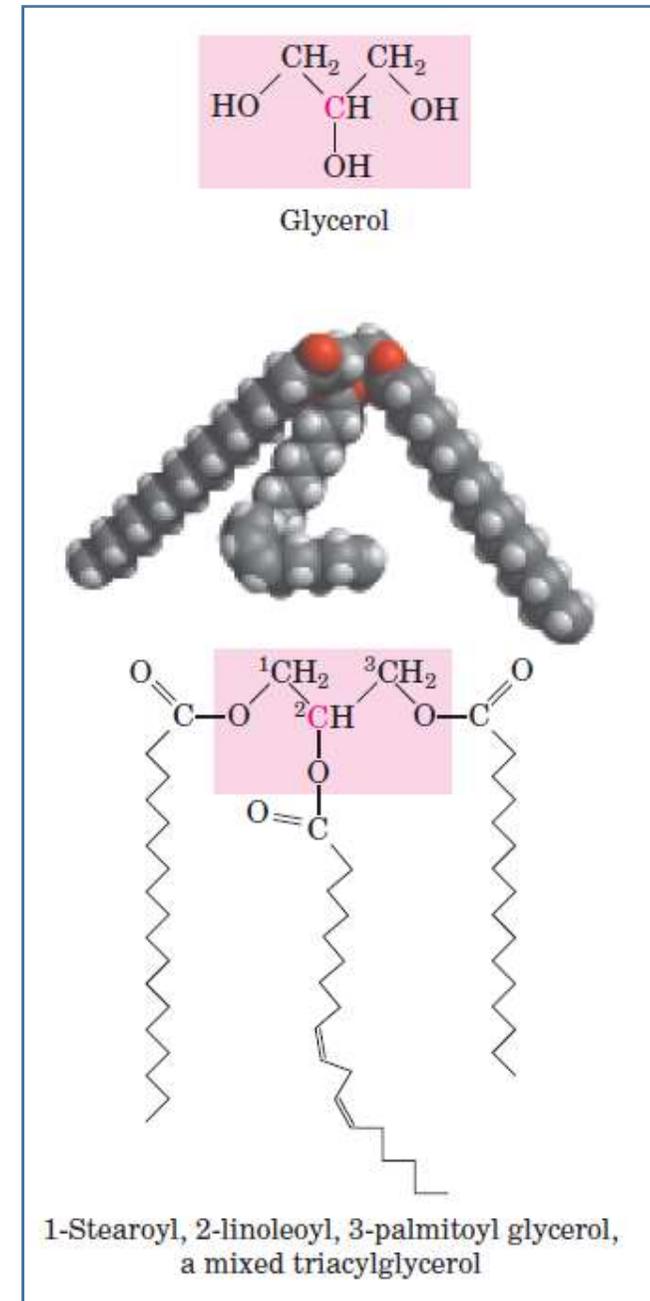
Glycerol



Triacylglycerol

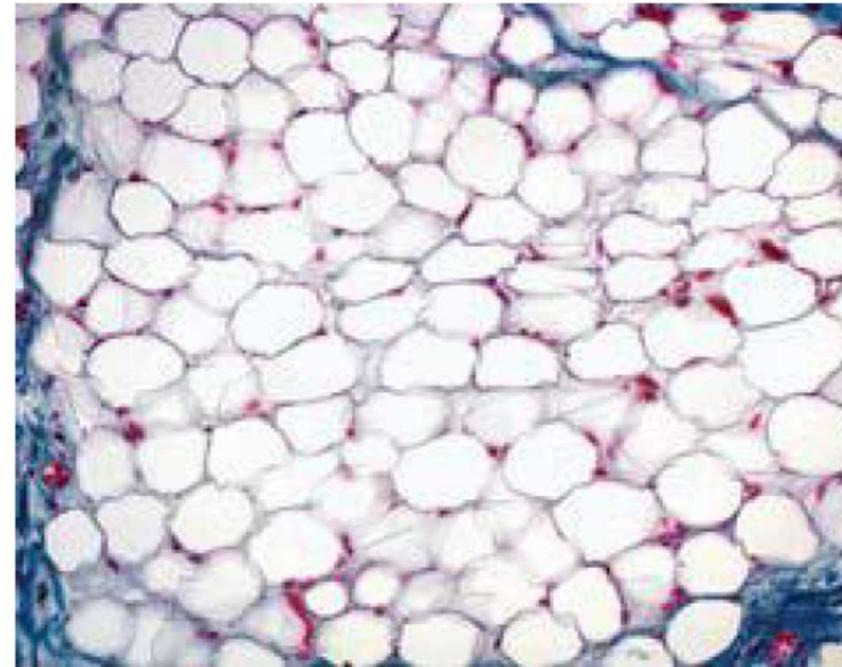
O organismo estoca ácidos graxos como triacilgliceróis

- Os ácidos graxos são armazenados ligados ao glicerol.
- Essas moléculas são conhecidas como triacilgliceróis ou gorduras neutras.



O organismo estoca ácidos graxos como triacilgliceróis

- Os ácidos graxos são armazenados ligados ao glicerol.
- Essas moléculas são conhecidas como triacilgliceróis ou gorduras neutras.
- **Depósitos de gordura nas células** de tecido adiposo branco de humanos. Cada célula contém uma gotícula de gordura (branco) tão grande que espreme o núcleo (corado vermelho)

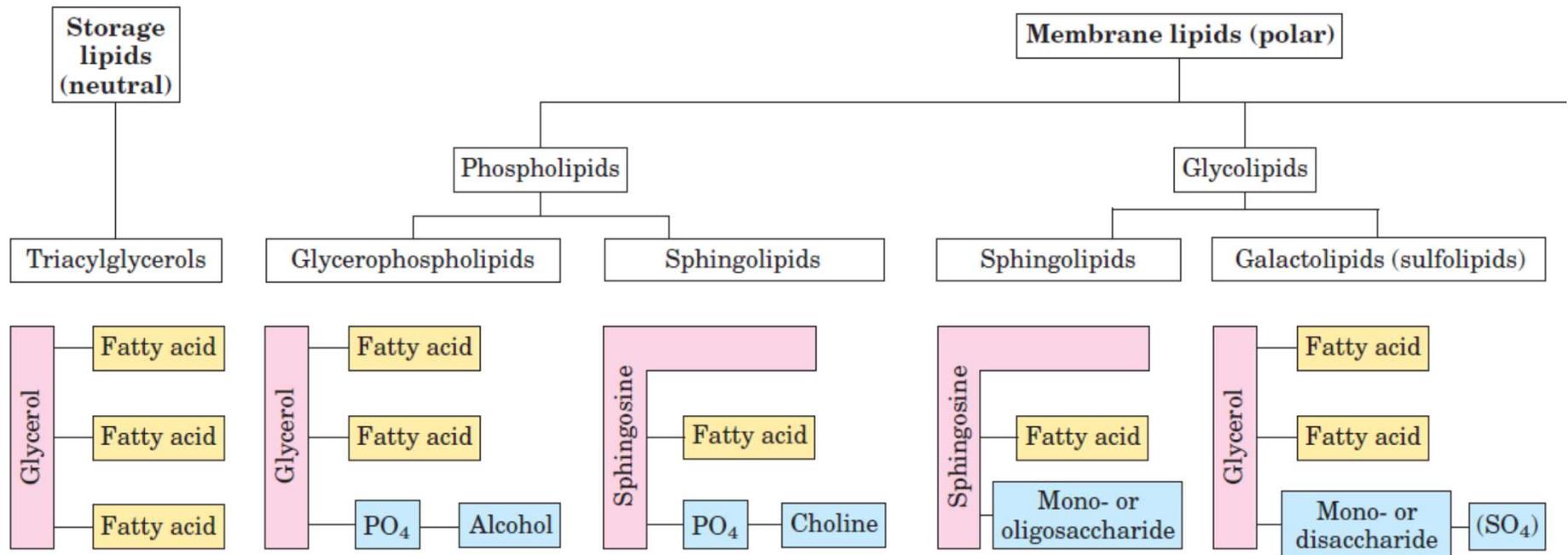


(a)

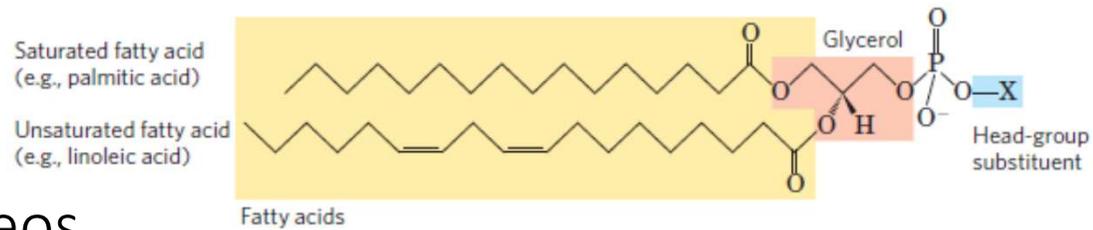
125 μm

Ácidos graxos estruturais: Membranas

Dupla camada lipídica : barreira para passagem de moléculas polares e íons.
Anfipática: hidrofílicas no exterior (para fora e dentro das células) e hidrofóbicas no interior da bicamada.



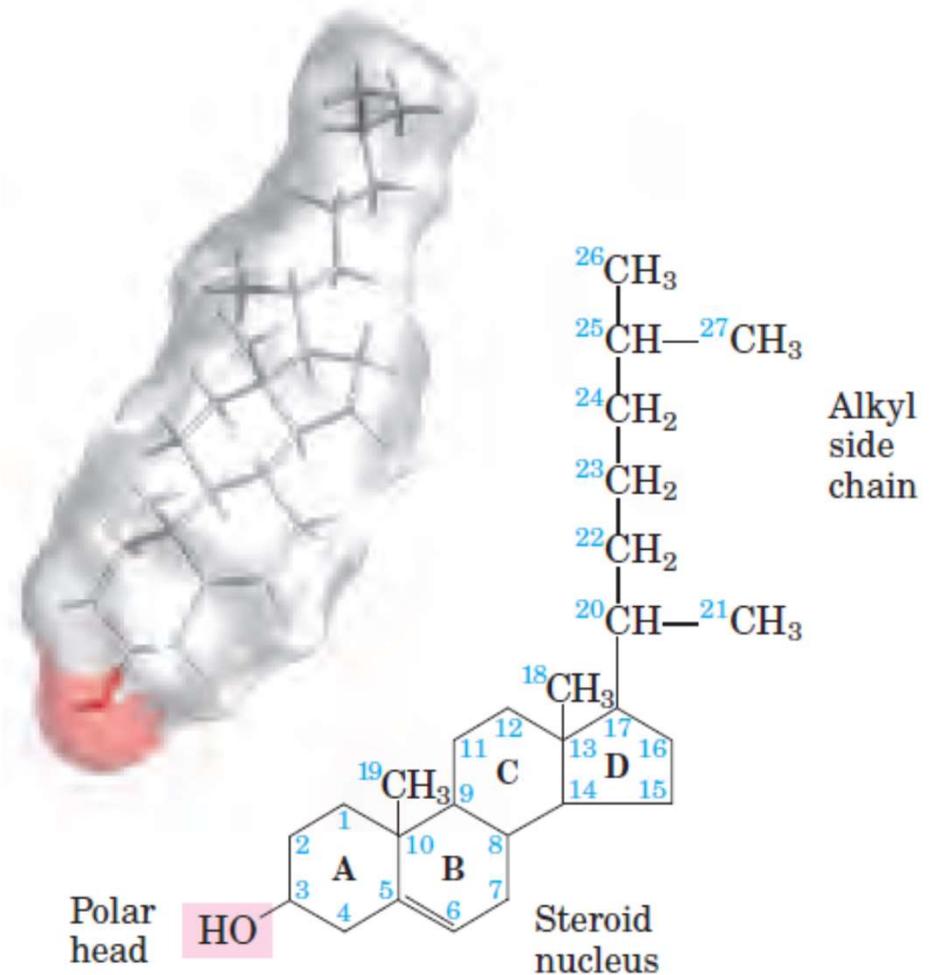
Ácidos graxos estruturais: glicerofosfolipideos



Name of glycerophospholipid	Name of X—O	Formula of X	Net charge (at pH 7)
Phosphatidic acid	—	—H	-2
Phosphatidylethanolamine	Ethanolamine		0
Phosphatidylcholine	Choline		0
Phosphatidylserine	Serine		-1
Phosphatidylglycerol	Glycerol		-1
Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate	myo-Inositol 4,5-bisphosphate		-4*
Cardiolipin	Phosphatidyl-glycerol		-2

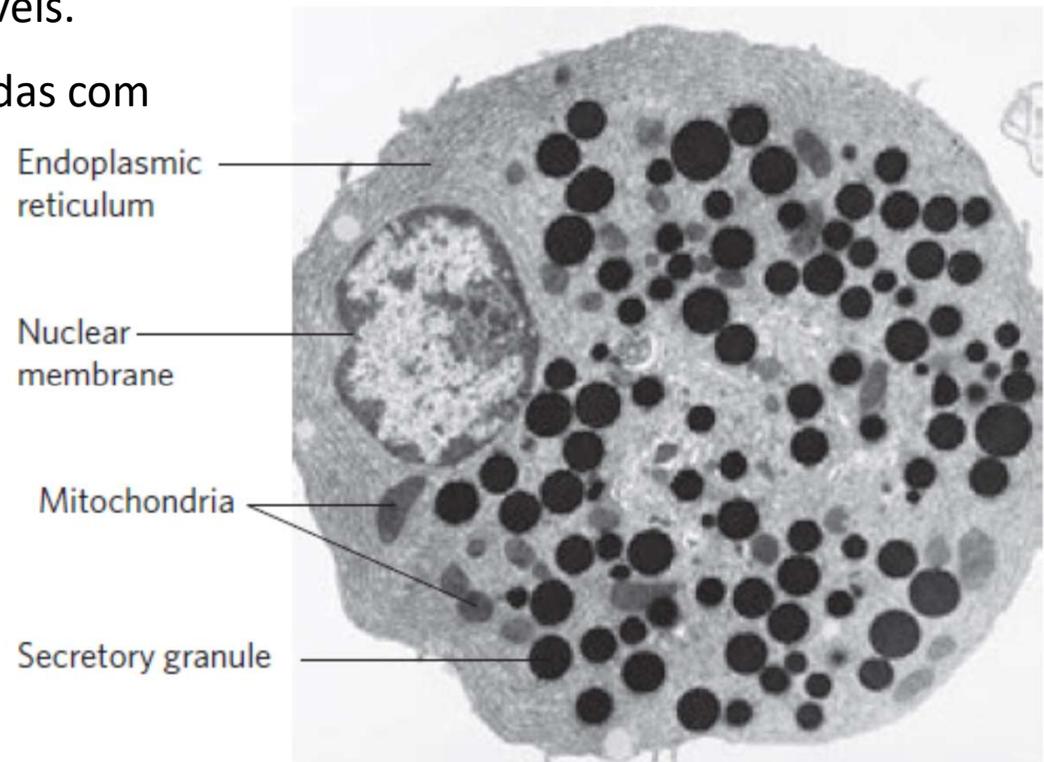
Ácidos graxos: Colesterol

- Constituinte de membranas
- Precursor de hormônios esteroidais
- Precursor dos ácidos biliares, nossos detergentes intestinais

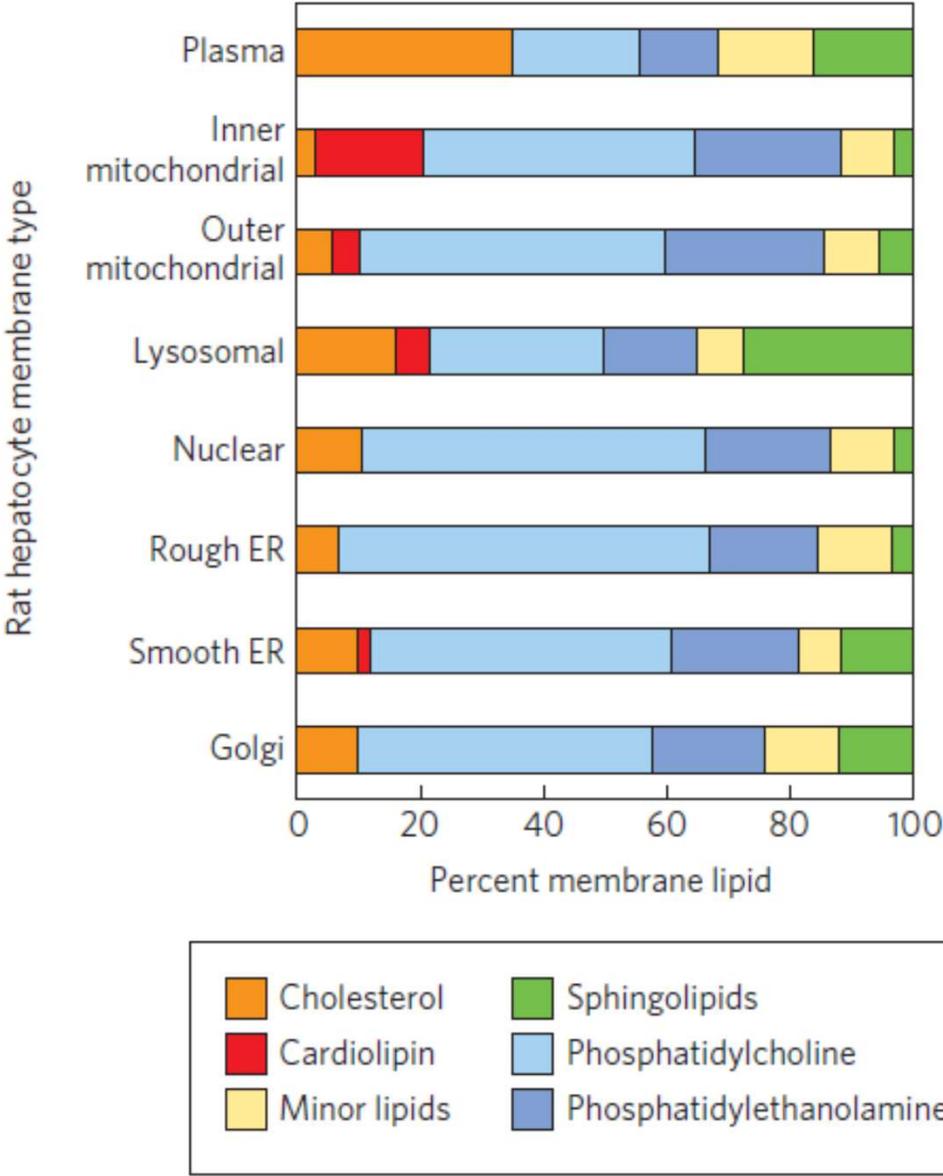


A Bicamada lipídica: membranas

- Membranas definem os limites externos das células e controlam o tráfego molecular
- em células eucarióticas, eles dividem o espaço interno em compartimentos distintos para segregar os componentes e processos.
- São fluidas e seletivamente permeáveis.
- são compostas de proteínas associadas com uma bicamada lipídica.

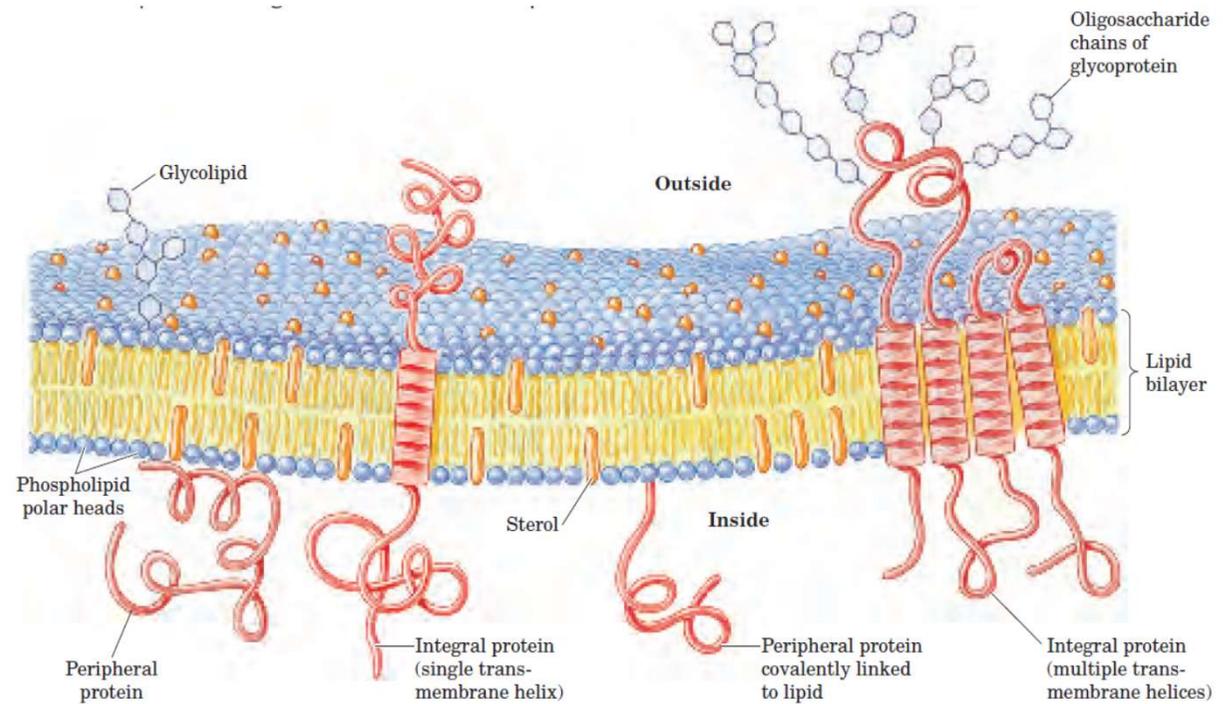


Cada membrana possui lipídeos e proteínas característicos



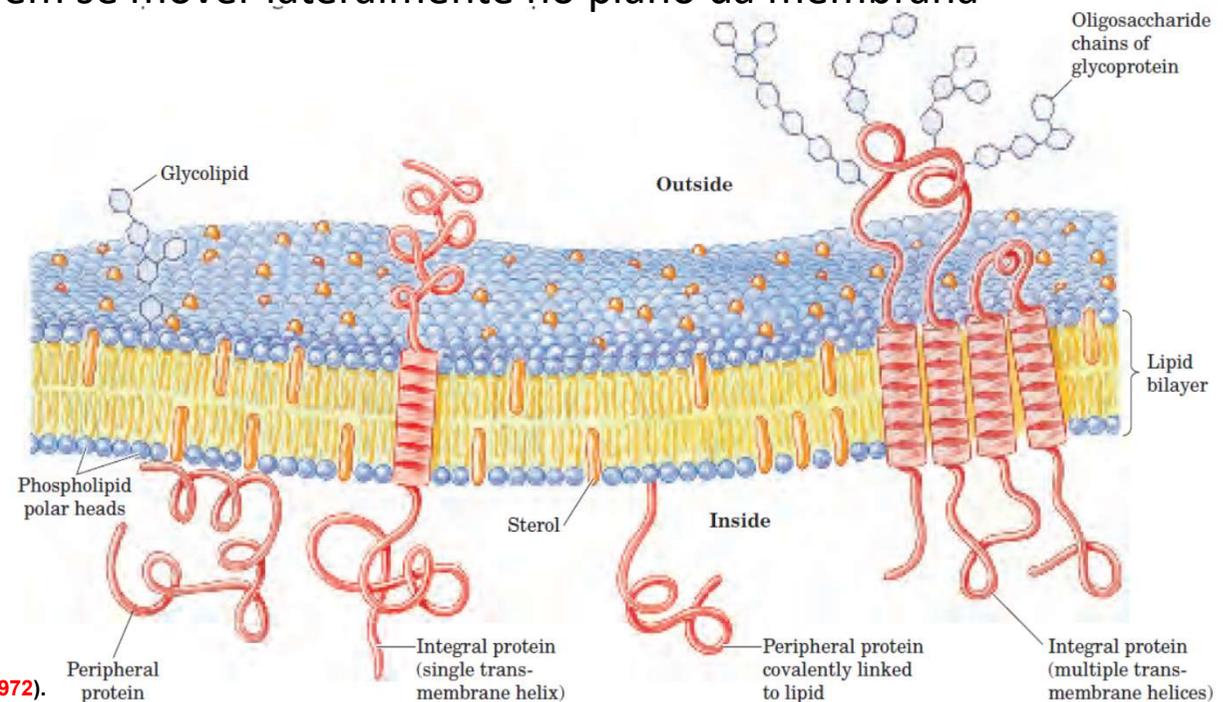
A Bicamada lipídica: membranas

- Impermeáveis a maioria dos solutos polares ou carregados
- Permeáveis a compostos apolares
- 5 a 8 nm de espessura (50 a 80 Å)



Modelo do mosaico fluido

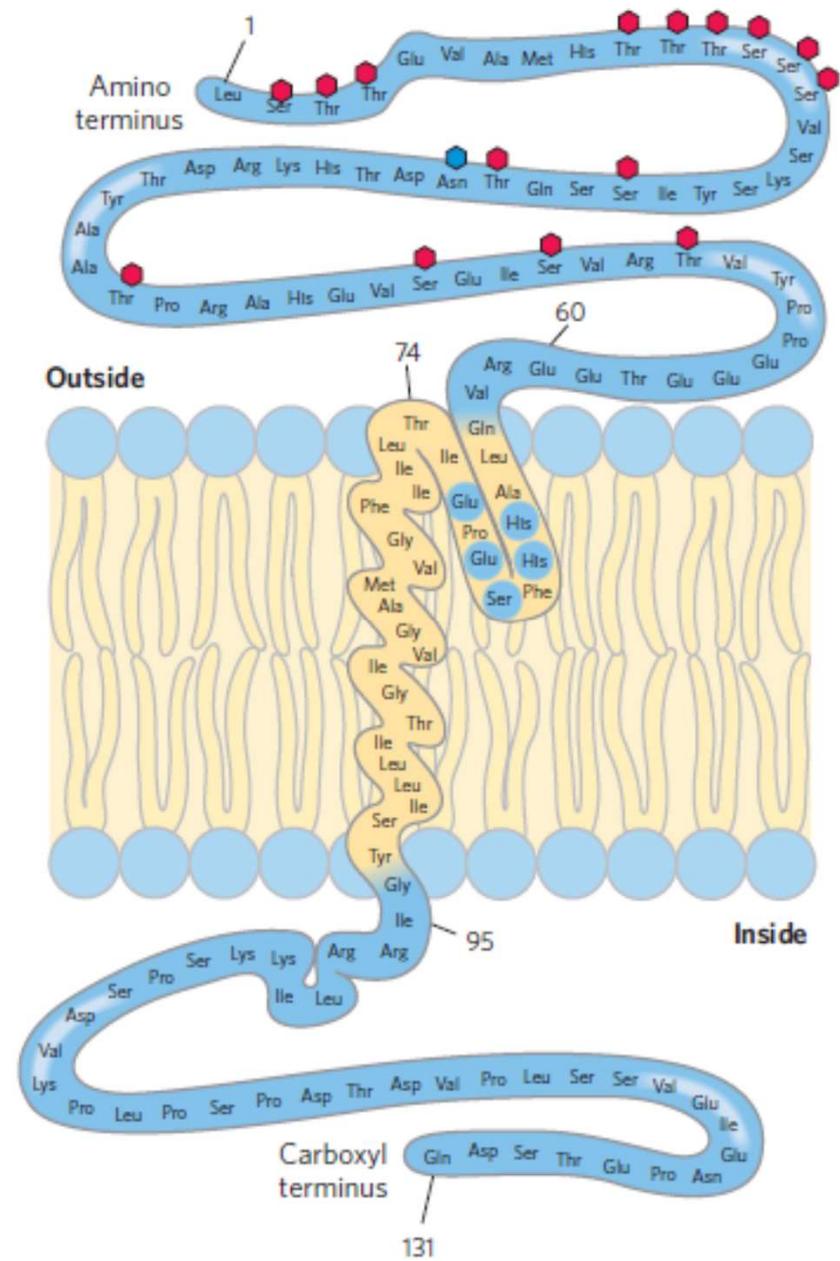
- Fosfolipídios forma uma bicamada com suas cabeças polares para fora interagindo com as moléculas de água de cada lado.
- Proteínas estão inseridas nessa bicamada, mantidas por interações hidrofóbicas entre os lipídios de membrana e domínios hidrofóbicos das proteínas
- A maioria das interações entre os componentes da membrana são não covalentes
- Lipídios e proteínas podem se mover lateralmente no plano da membrana



The fluid mosaic model of the structure of cell membranes

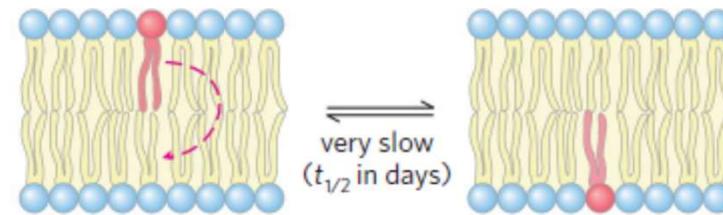
Singer, S. J. & Nicolson, G. L. *Science* 175, 720–731 (1972).

Composição das proteínas de Membrana

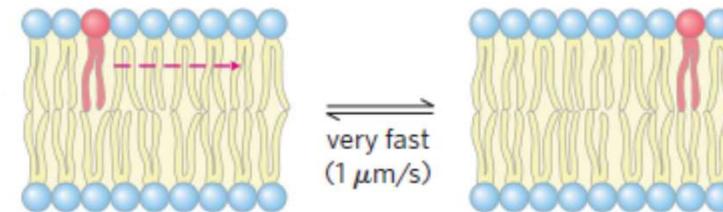


Movimento de lipídeos na membrana

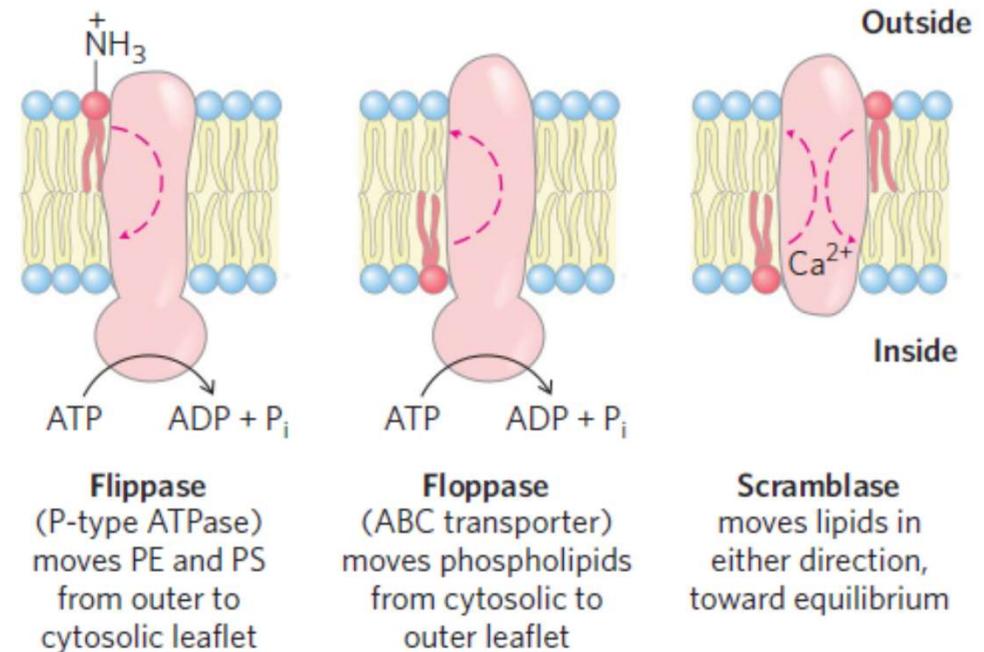
(a) Uncatalyzed transbilayer ("flip-flop") diffusion



(b) Uncatalyzed lateral diffusion



(c) Catalyzed transbilayer translocations



Modelo do mosaico fluido – 40 anos depois

- Conforme proposto por Singer em 1972: Lipídios e proteínas podem se mover lateralmente no plano da membrana

- Entretanto:
Existem microdomínios mais ordenados e levemente mais espessos

São regiões ricas em colesterol e esfingolípídeos além de proteínas ancoradas à membrana

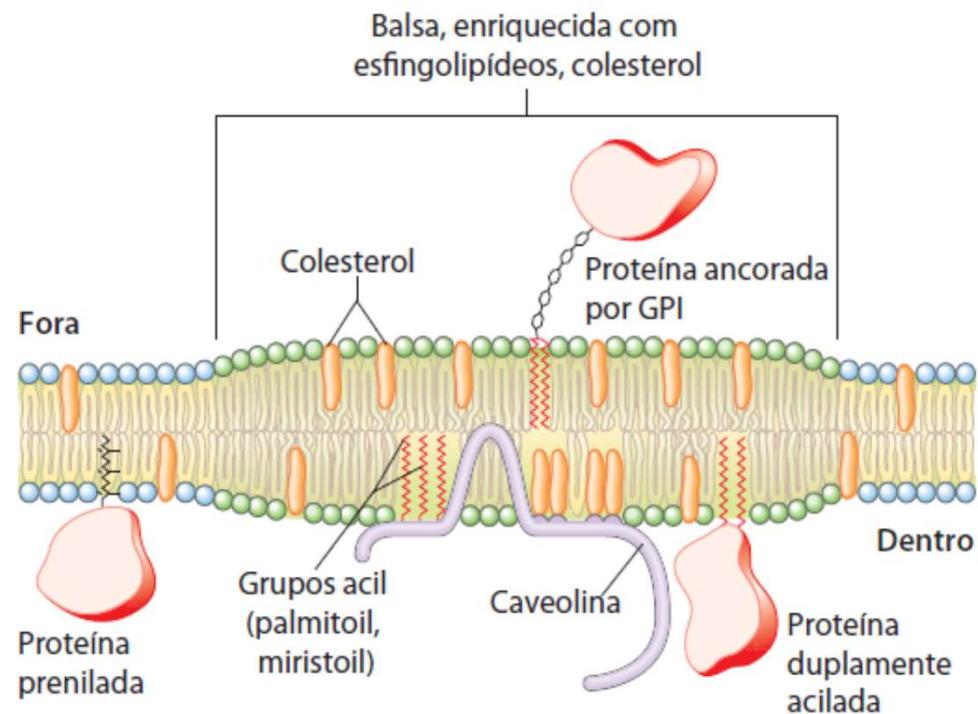
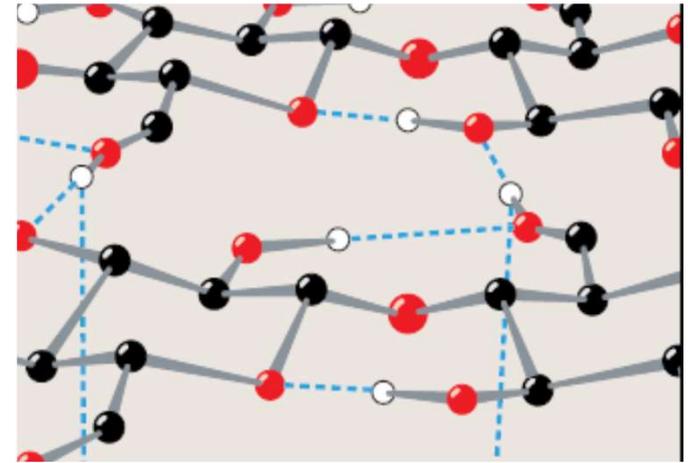


FIGURA 11-21 Microdomínios na membrana (balsas). Associações estáveis de esfingolípídeos e colesterol na lâmina externa produzem um microdomínio, levemente mais espesso do que em outras regiões da membrana, que é enriquecido com tipos específicos de proteínas de membrana.

Carboidratos: Estrutura e propriedades

Carboidratos

- Poli-hidroxi aldeídos ou poli-hidroxicetonas
- A maioria possui a fórmula $(\text{CH}_2\text{O})_n$

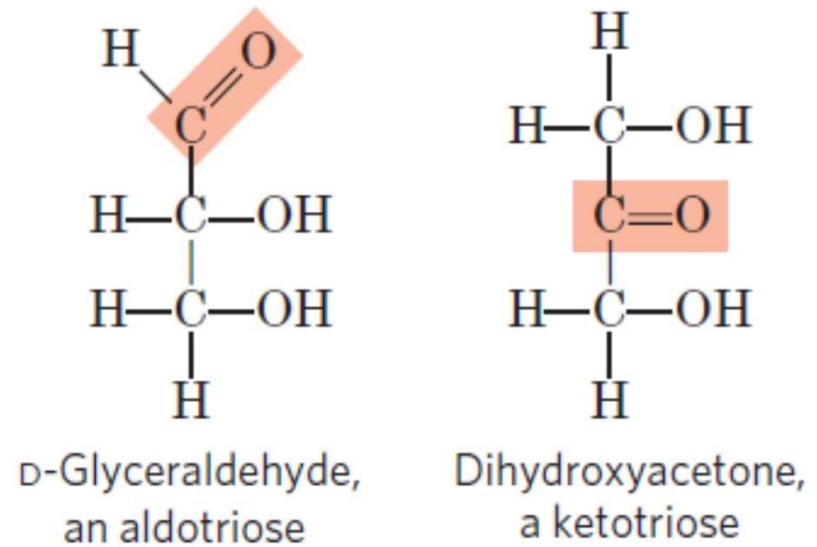


Funções

- Açúcar e amido → Energia
- Estrutura e proteção nas paredes celulares de bactérias e plantas
- Reconhecimento e adesão entre as células

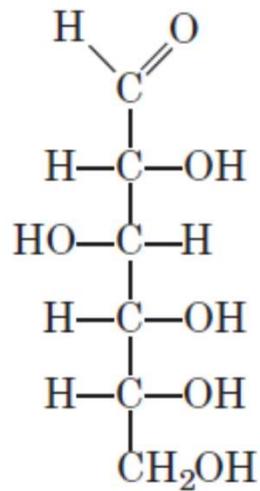
Monossacarídeos

- Aldeídos ou cetonas com 2 ou mais grupamentos hidroxila
- São sólidos cristalinos, sem cor
- Solúveis em água, insolúveis em solventes apolares
- Aldeído → chamado de aldose
- Cetona → chamado de cetose
- Monossacarídeos mais simples são as trioses

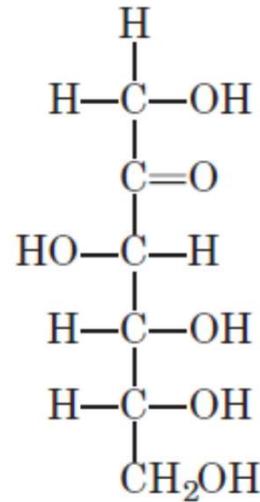


OH está a direita do carbono (como no gliceraldeído) e o carbono carbonílico desenhado para cima, este açúcar é um isômero D

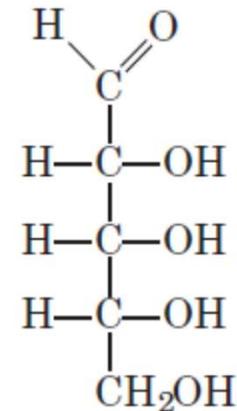
Monossacarídeos



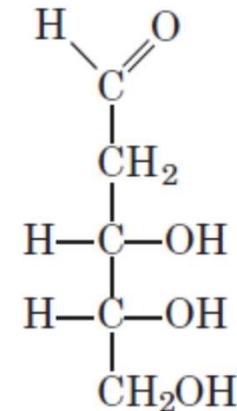
D-Glucose,
an aldohexose



D-Fructose,
a ketohexose



D-Ribose,
an aldopentose



2-Deoxy-D-ribose,
an aldopentose

(b)

(c)

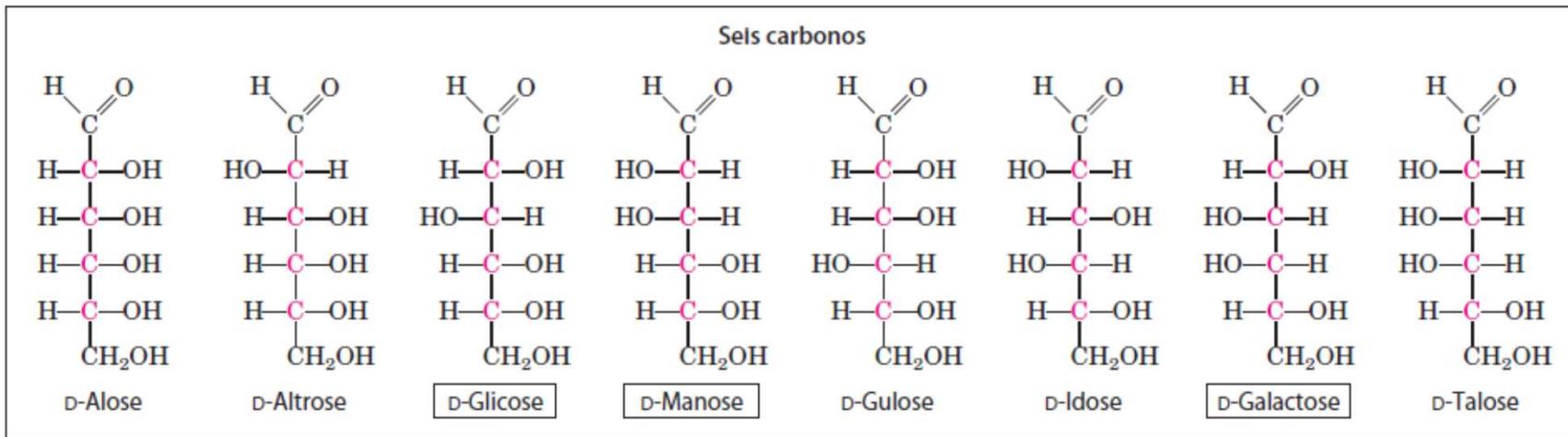
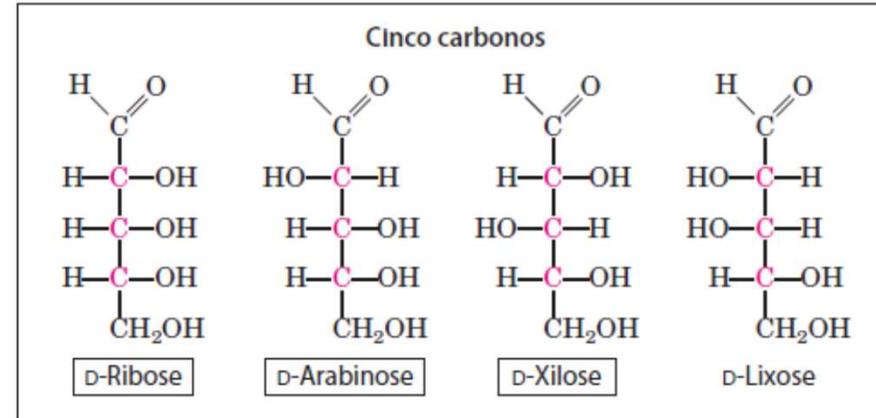
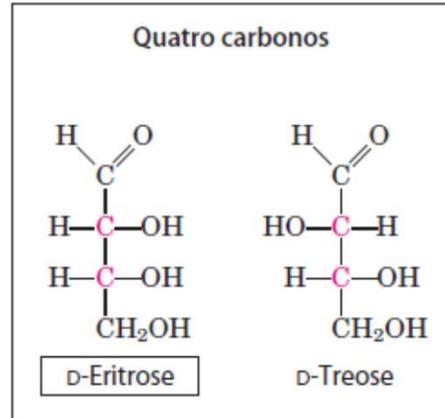
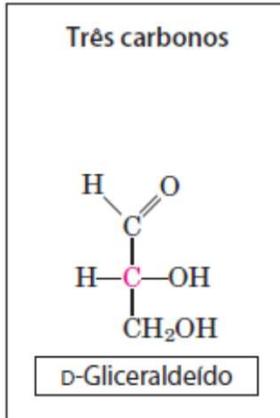
4 carbonos → tetrose
5 carbonos → pentose
6 carbonos → hexose
7 carbonos → heptose

açúcares simples apenas 1 poli-hidroxi aldeído ou poli-hidroxiketona → monômero.

- Mais abundante na natureza D-glicose
- 4 ou mais carbonos formam estruturas cíclicas

Monossacarídeos - Aldoses

(a) D-Aldoses



A configuração do centro quiral *mais distante* do carbono do carbonil é a mesma daquela do D-gliceraldeído são designados isômeros D.

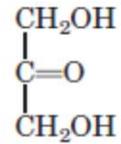
Monossacarídeos

Cetoses

A configuração do centro quiral *mais distante* do carbono do carbonil é a mesma daquela do D-gliceraldeído são designados isômeros D.

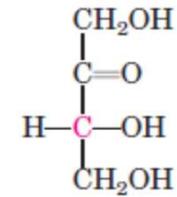
(b) D-Cetoses

Três carbonos



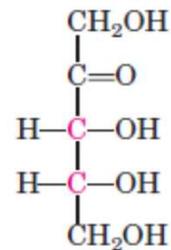
Di-hidroxiacetona

Quatro carbonos

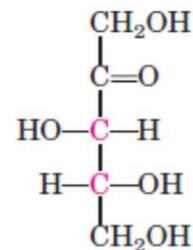


D-Eritulose

Cinco carbonos

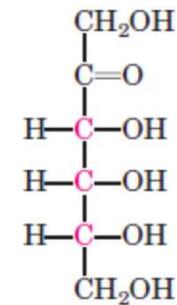


D-Ribulose

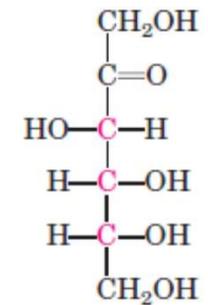


D-Xilulose

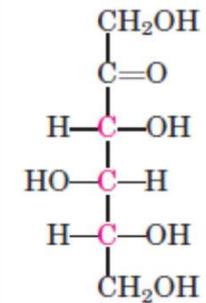
Seis carbonos



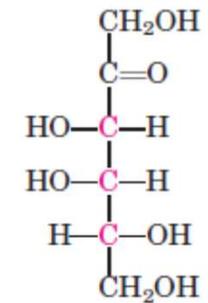
D-Psicose



D-Frutose



D-Sorbose



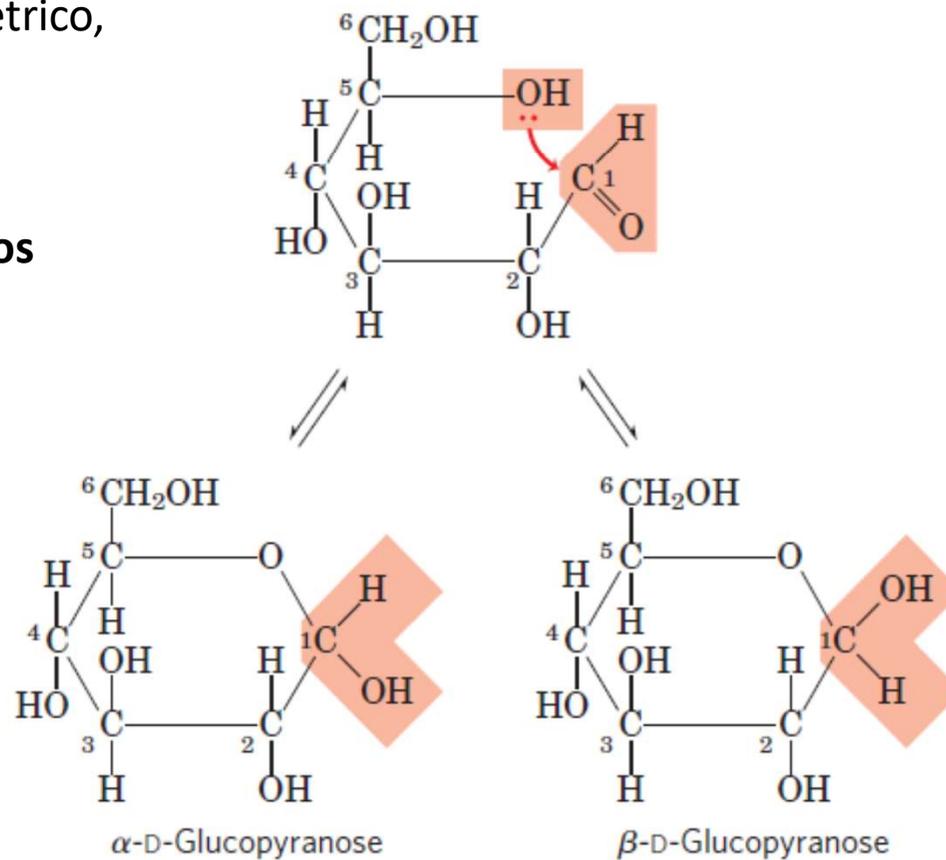
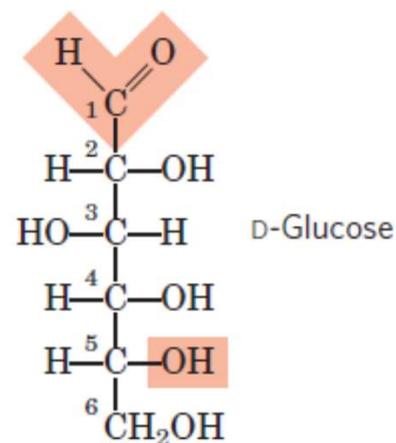
D-Tagatose

Os monossacarídeos possuem estruturas cíclicas

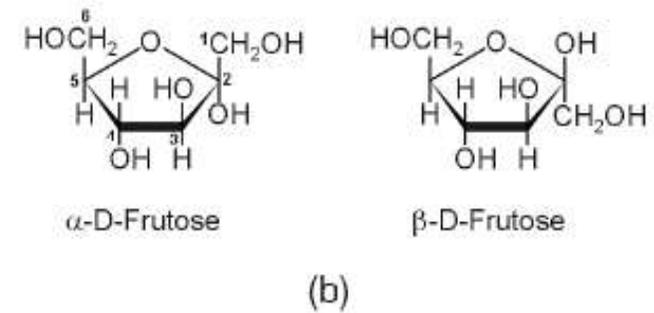
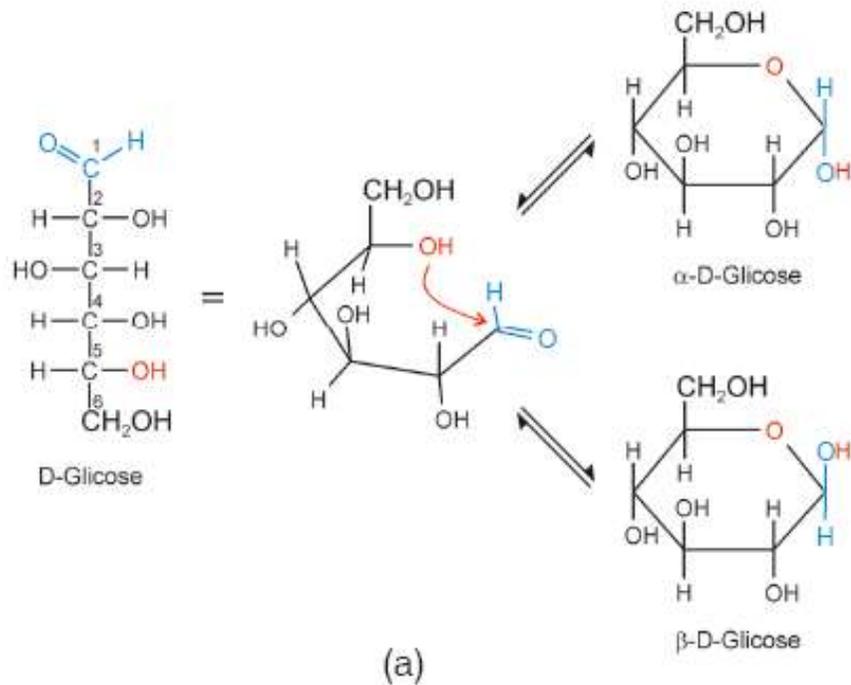
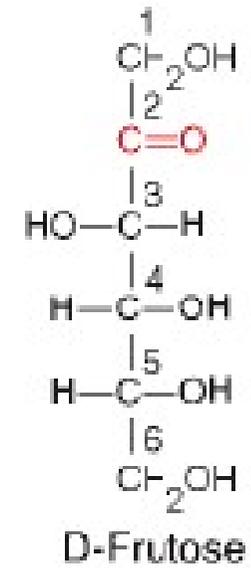
Forma 2 estereoisômeros, α e β

O carbono carbonílico torna-se assimétrico, formando diastereoisômeros

- Carbono chamado de anomérico,
- Par de diastereoisômeros **anômeros**



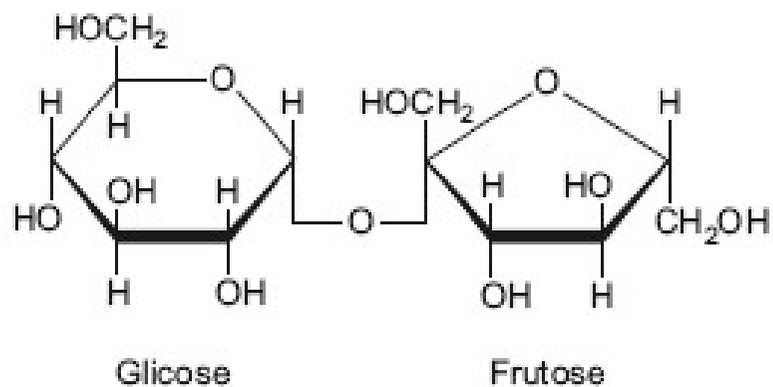
Os monossacarídeos possuem estruturas cíclicas



Oligossacarídeos

Oligossacarídeos → cadeias pequenas contendo resíduos de monossacarídeos, ligados pela ligação glicosídica

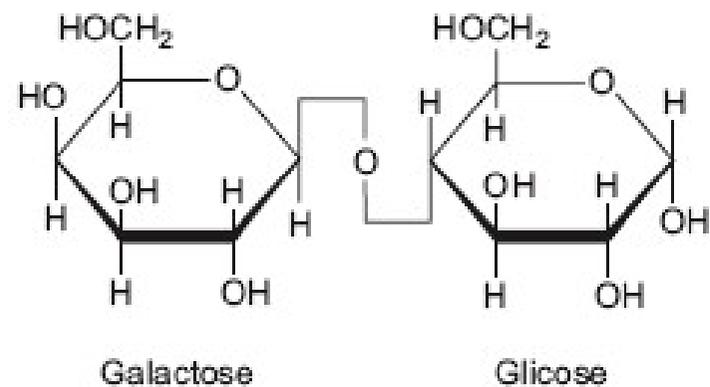
- Mais abundantes são os dissacarídeos
- Exemplo: sacarose → D-Glicose + D-Frutose



Glicose

Frutose

Sacarose (α -1,2)



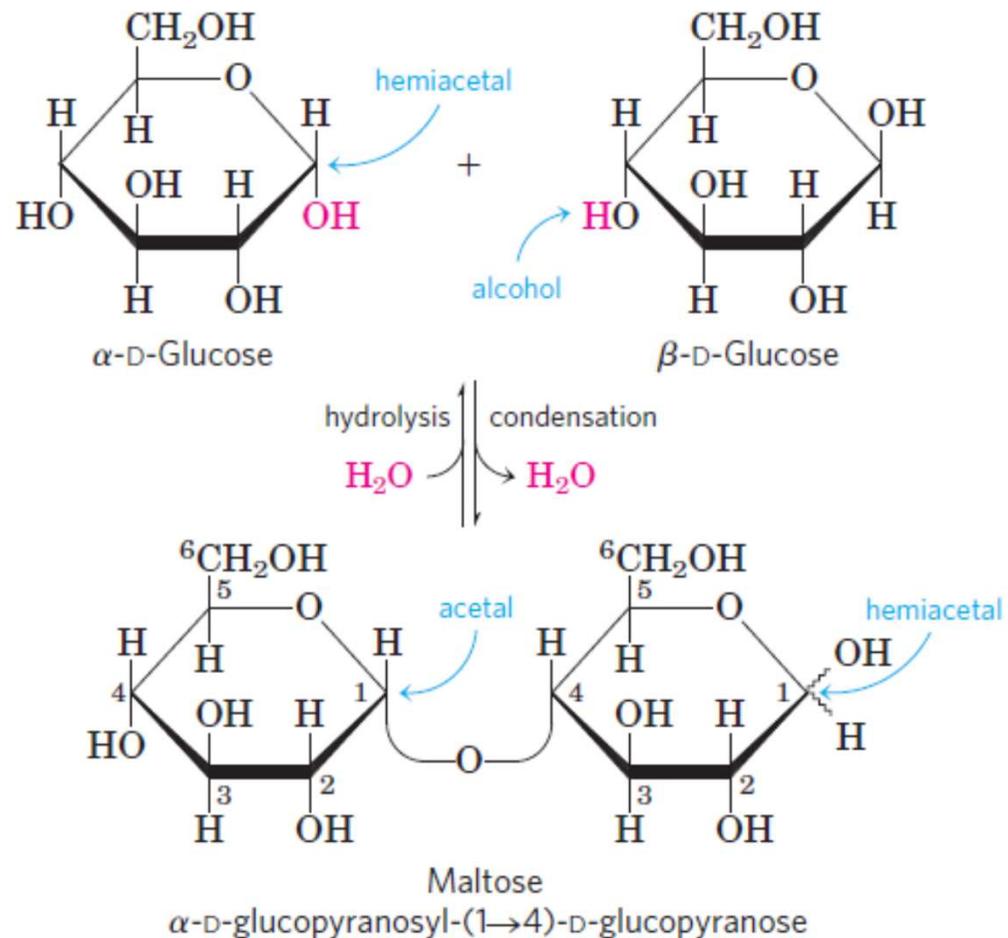
Galactose

Glicose

Lactose (β -1,4)

Dissacarídeos possuem uma ligação glicosídica

Ligação O-glicosídica, formada quando a hidroxila de 1 açúcar reage com o carbono anomérico do outro.



Polissacarídeos - Celulose

encontrada na parede celular de plantas,

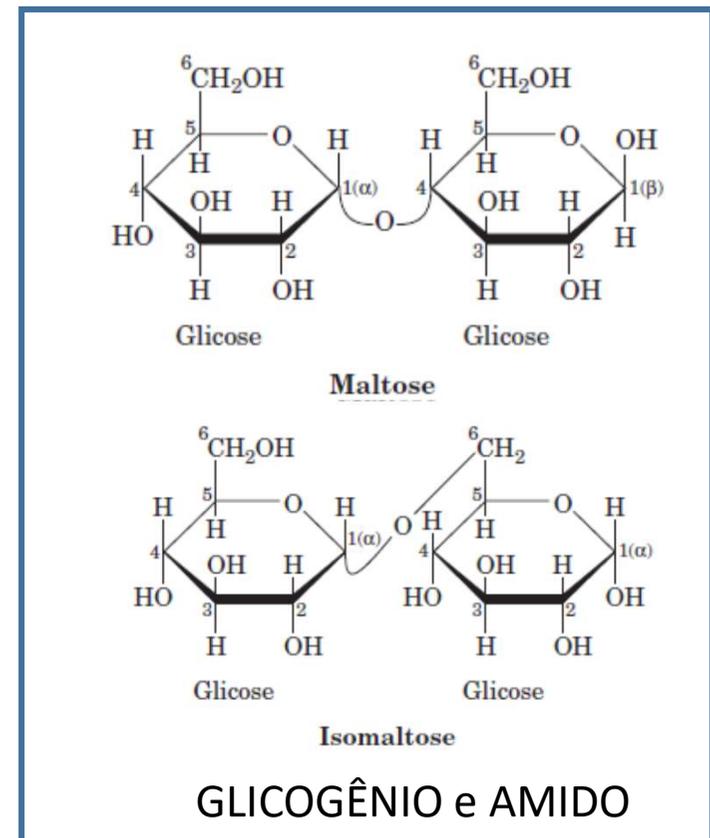
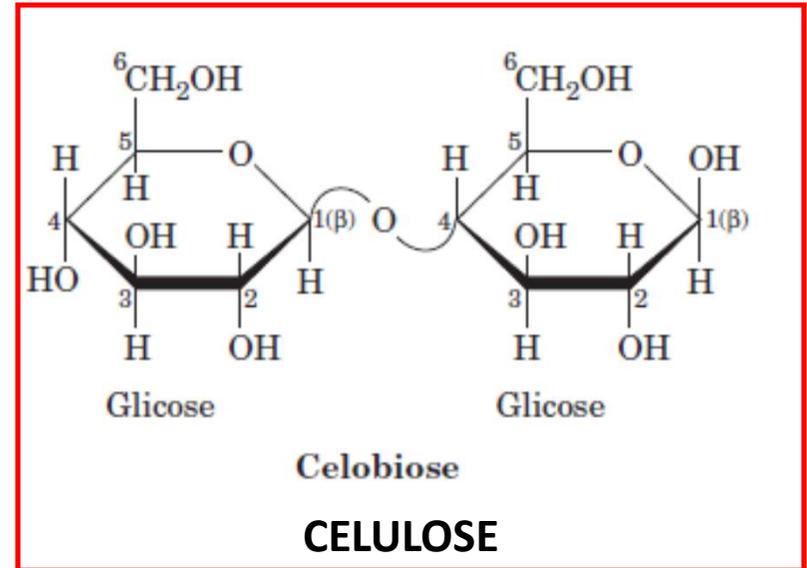
- caules, troncos e todas as porções amadeiradas do corpo da planta - madeira e algodão.

homopolissacarídeo linear

e não ramificado, constituído por 10.000 a 15.000 unidades de D-glicose.

Os resíduos de glicose na celulose estão ligados por ligações **glicosídicas (β 1-4)**,

ao contrário das ligações (α 1-4) da amilose.



Exercícios carboidratos, lipídios e membranas.

1) Desenhe as estruturas da α -D-Glicose e a β -D-Glicose.

2) Diferencie a celulose e o glicogênio.

3) Dados os seguintes ácidos graxos: ácido esteárico, ácido oleico e ácido linoleico.

a) Desenhe as estruturas

b) Nomeie estes ácidos graxos utilizando o sistema Δ

c) Nomeie estes ácidos graxos utilizando o sistema ω ;

d) Identifique a porção hidrofílica e hidrofóbica de cada ácido graxo.

4) Qual a diferença entre um lipídio de armazenamento e um lipídio de membrana?