

Estrutura e Funções de Lipídeos

Daniela Ramos Truzzi
dtruzzi@iq.usp.br

Funções dos Lipídeos

- ✓ Estoque de energia
- ✓ Membranas: elementos estruturais, impermeabilidade e comunicação celular
- ✓ Emulsificantes (trato digestivo)
- ✓ Cofatores de enzimas/vitaminas
- ✓ Pigmentos

Tipos de lipídeos: para estoque e de membranas

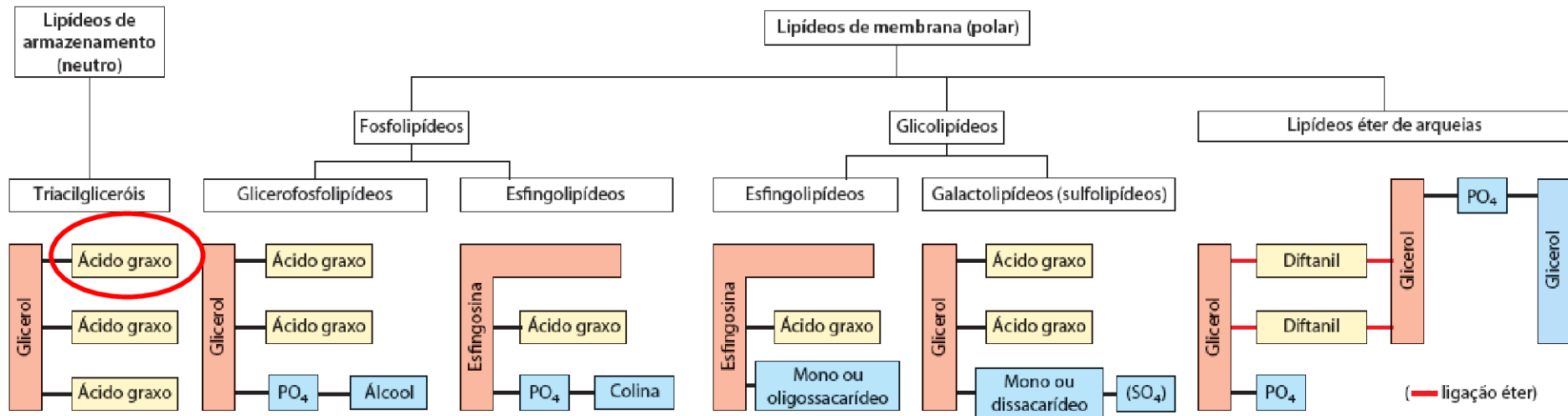
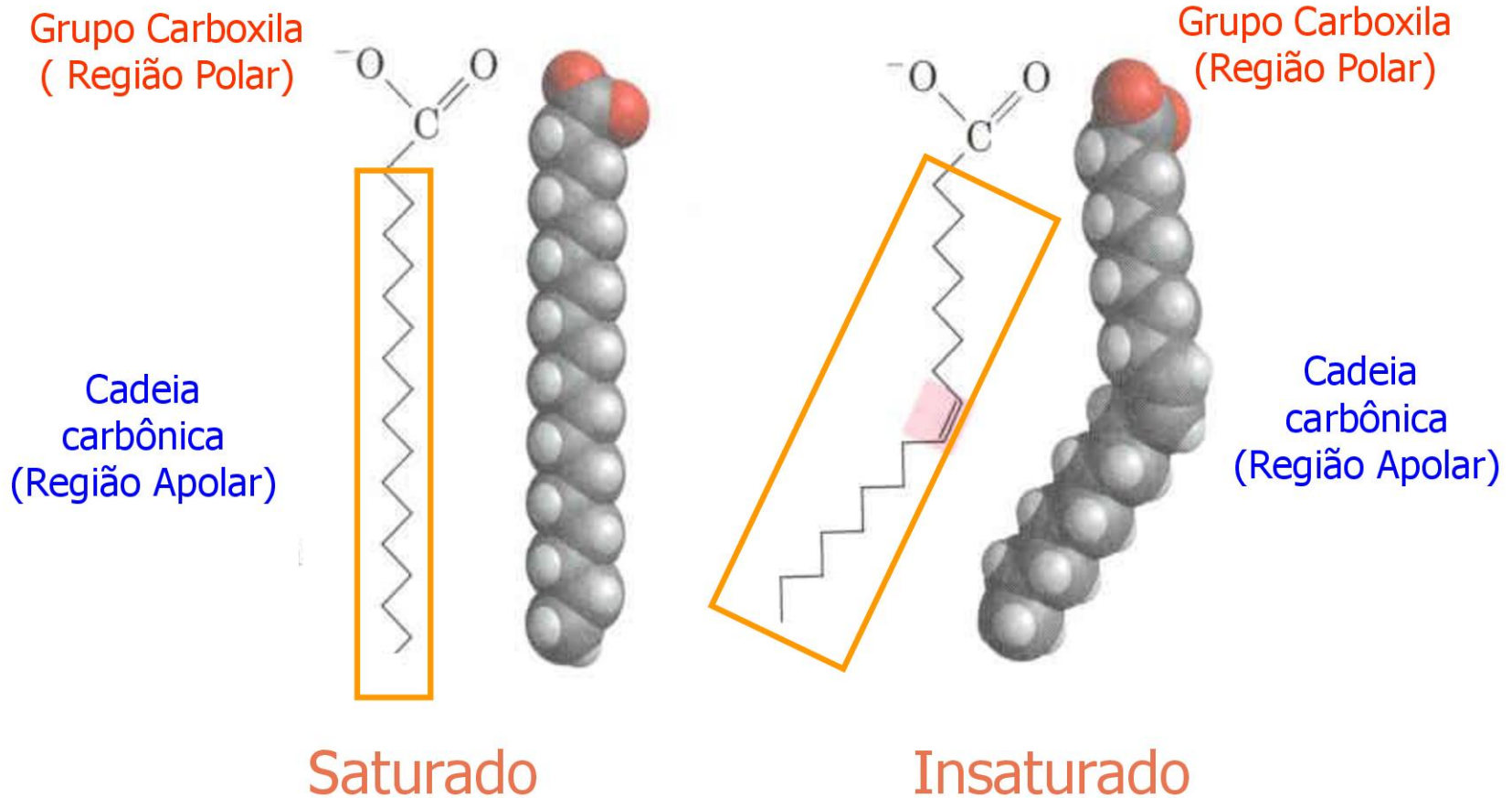


FIGURA 10-7 Alguns tipos comuns de lipídeos de armazenamento e de membrana. Todos os tipos de lipídeos representados aqui têm ou glicerol ou esfingosina como esqueleto (em cor salmão), ao qual estão ligados um ou mais grupos alquila de cadeia longa (em amarelo) e um grupo cabeça polar (em azul). Em triacilgliceróis, glicerofosfolipídeos, galactolipídeos e sulfolipídeos, os grupos alquilas são ácidos graxos em ligação éster. Os esfingolipídeos contêm um único ácido graxo em ligação amida com o esqueleto

de esfingosina. Os lipídeos de membrana de arqueias são variáveis; aqueles representados aqui têm duas cadeias alquilas muito longas e ramificadas, cada extremidade em ligação éter com a porção glicerol. Nos fosfolipídeos, o grupo cabeça polar está unido por meio de ligação fosfodiéster, enquanto os glicolipídeos têm uma ligação glicosídica direta entre o açúcar do grupo cabeça e o esqueleto de glicerol.

Ácidos Graxos

- ✓ São ácidos carboxílicos com cadeia carbônica de 4-36C

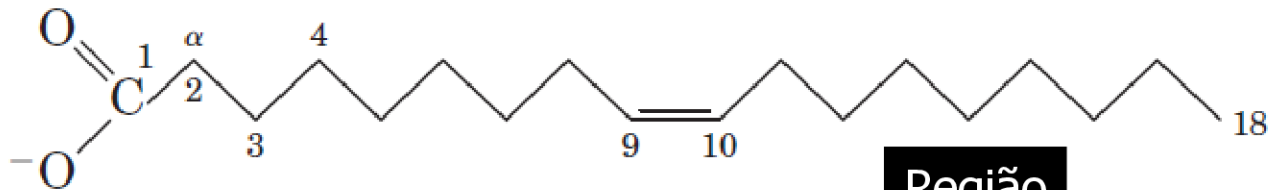


Ácidos Graxos

Duas convenções para nomenclatura

- 1) Nomenclatura padrão → Carbono da carboxila (C1)
- 2) Para ácidos graxos poli-insaturados → carbono da metila (extremidade oposta a carboxila) é designado como ω 1

Região Polar



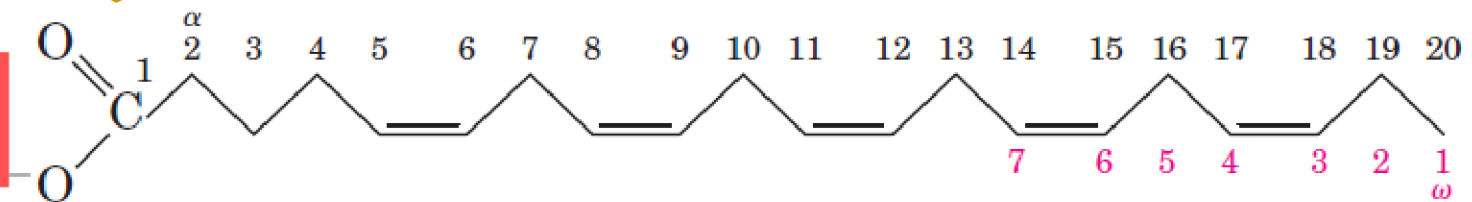
(a) 18:1(Δ^9) ácido *cis*-9-octadecenoico

Região Apolar

(C1)
 ω 20

(C20)
 ω 1

Região Polar



(b) 20:5($\Delta^{5,8,11,14,17}$) ácido eicosapentaenoico (EPA),
um ácido graxo ômega-3

ω 3

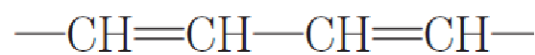
Ácidos Graxos de Ocorrência mais comum apresentam:

- ✓ Número par de carbono e cadeia não ramificada
- ✓ Padrão na localização da ligação dupla:

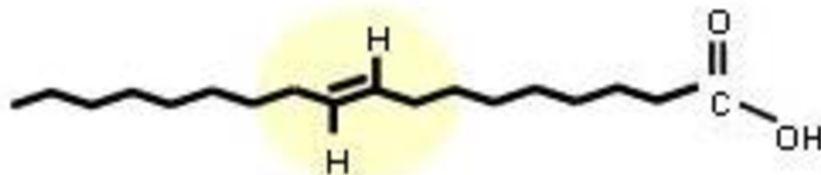
Ác. Graxo monoinsaturado → entre C9-C10 (Δ^9)

Ác. Graxo poli-insaturado → Δ^9 , Δ^{12} e Δ^{15}

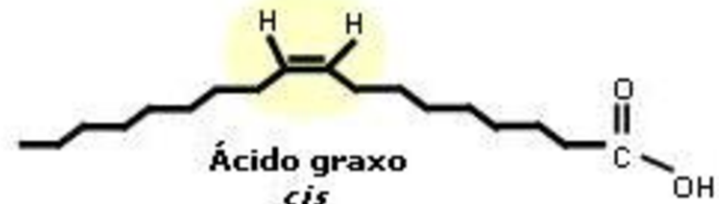
- ✓ Ligações duplas quase nunca são conjugadas



- ✓ Ligações duplas em configuração *cis*



Ácido graxo *trans*



Ácido graxo
cis



Ácidos Graxos Saturados de Ocorrência Natural

<i>Ácido</i>	<i>Nº de Carbonos</i>	<i>Fórmula</i>
Láurico	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
Mirístico	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$
Palmítico	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
Estearico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
Araquídico	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$

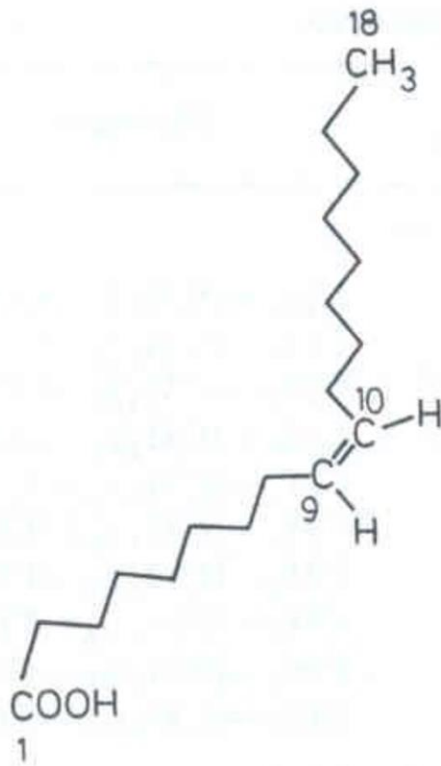
Ácidos Graxos Insaturados de Ocorrência Natural

<i>Ácido</i>	<i>N° de Carbonos</i>	<i>Grau de Insaturação</i>	<i>Fórmula</i>
Palmitoléico	16	16:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Oléico	18	18:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Linoléico	18	18:2($\Delta^{9,12}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Linolênico	18	18:3($\Delta^{9,12,15}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Araquidônico	20	20:4($\Delta^{5,8,11,14}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$

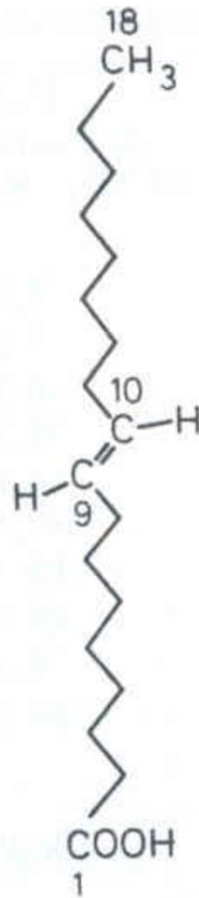
Exemplos de Ácidos Graxos



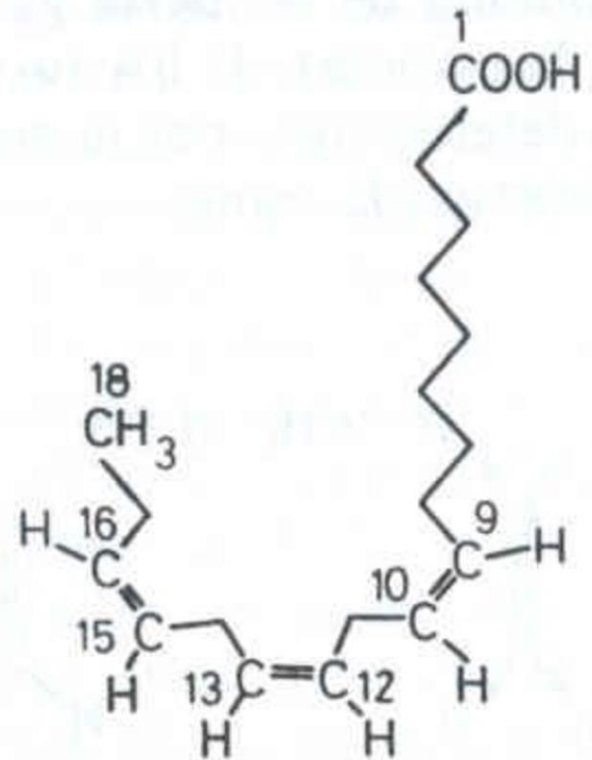
Ácido Esteárico



**Ácido Graxo Cis
Ácido Oleico**



**Ácido Graxo Trans
Ácido Elaídico**



**Ácido Graxo Cis
Ácido Linolênico**

Pontos de Fusão dos Ácidos Graxos

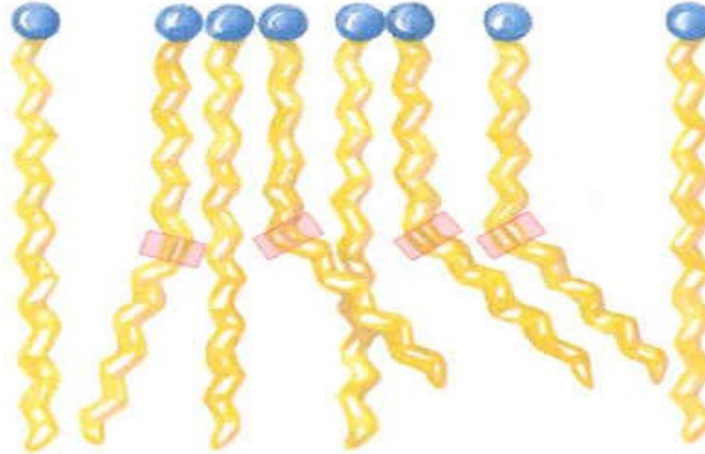
Ácidos Graxos Saturados



Maior interação entre as moléculas
Maior ponto de Fusão



Mistura de Ácidos Graxos Saturados e Insaturados

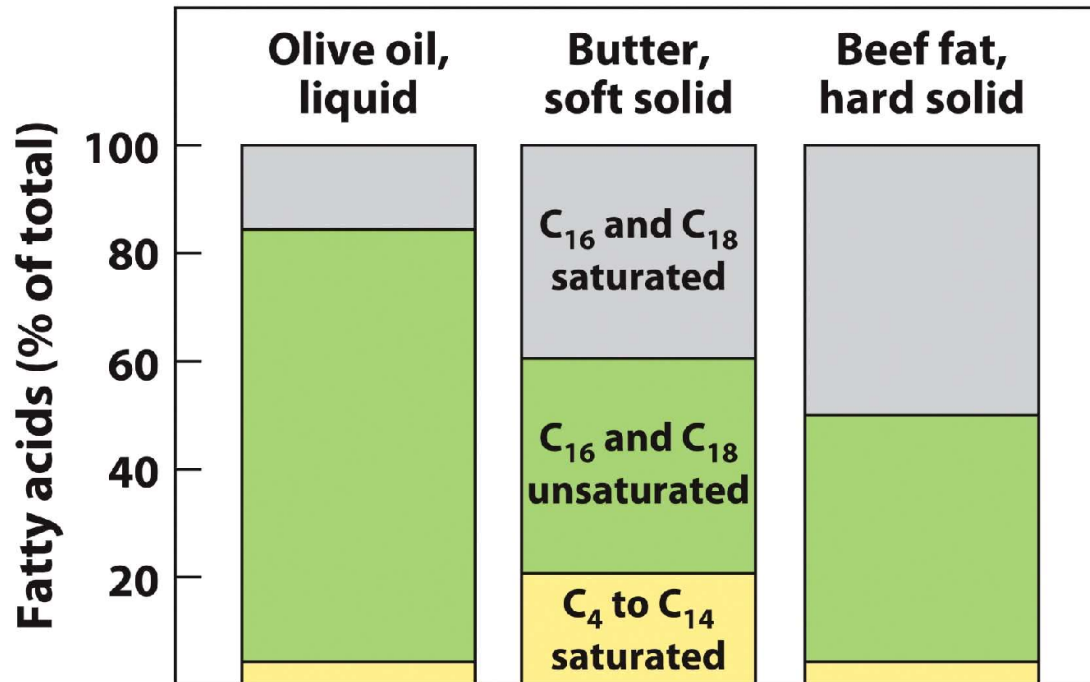


Menor interação entre as moléculas
Menor ponto de Fusão



Insaturações mudam as propriedades dos ácidos graxos

Natural fats at 25 °C



- Óleos vegetais possuem muitos ácidos graxos insaturados, portanto são geralmente líquidos em temperatura ambiente

Pontos de Fusão de Ácidos Graxos Saturados

(Blanco,A. Química Biológica,1991)

<i>Nome</i>	<i>Nº de Carbonos</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>
<i>Láurico</i>	12	43,9
<i>Mirístico</i>	14	54,1
<i>Palmítico</i>	16	62,7
<i>Esteárico</i>	18	69,9
<i>Araquídico</i>	20	75,4

Pontos de Fusão de Ácidos Graxos Insaturados

<i>Nome</i>	<i>Nº de Carbonos</i>	<i>Nº de Ligas Duplas</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>
<i>Palmitoléico</i>	16	1	0,5
<i>Oléico</i>	18	1	13,4
<i>Linoléico</i>	18	2	-5,0
<i>Linolênico</i>	18	3	-10,0
<i>Araquidônico</i>	20	4	-49,5

Tipos de lipídeos: para estoque e de membranas

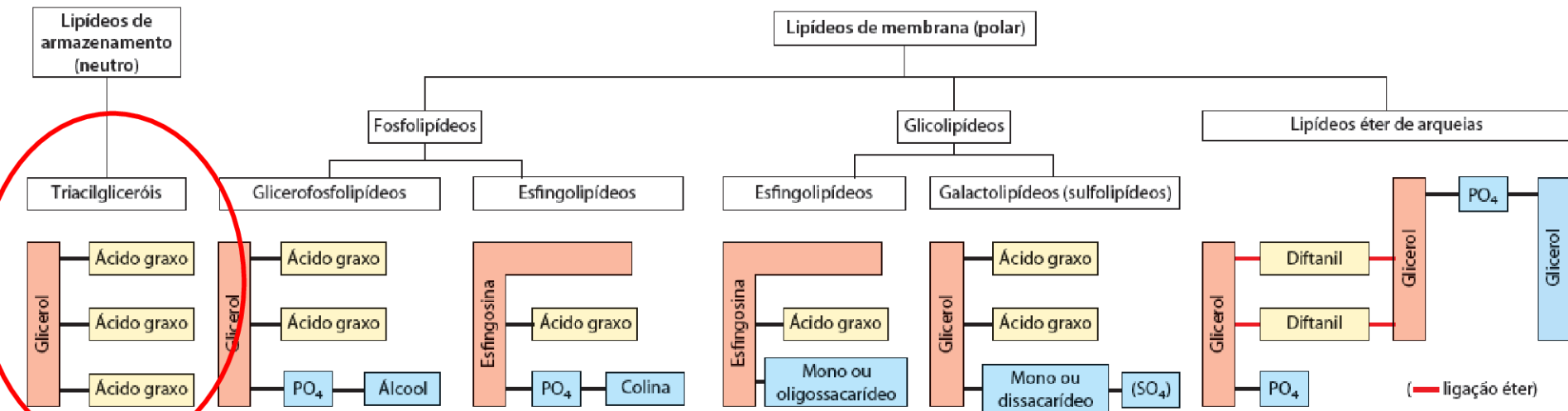


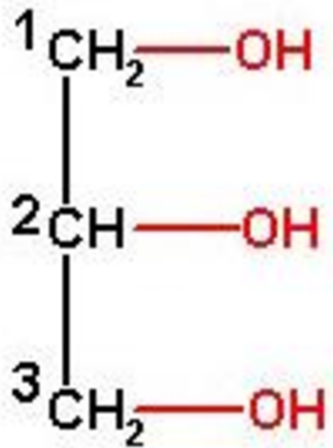
FIGURA 10-7 Alguns tipos comuns de lipídeos de armazenamento e de membrana. Todos os tipos de lipídeos representados aqui têm ou glicerol ou esfingosina como esqueleto (em cor salmão), ao qual estão ligados um ou mais grupos alquílica de cadeia longa (em amarelo) e um grupo cabeça polar (em azul). Em triacilgliceróis, glicerofosfolipídeos, galactolipídeos e sulfolipídeos, os grupos alquílicas são ácidos graxos em ligação éster. Os esfingolipídeos contêm um único ácido graxo em ligação amida com o esqueleto

de esfingosina. Os lipídeos de membrana de arqueias são variáveis; aqueles representados aqui têm duas cadeias alquílicas muito longas e ramificadas, cada extremidade em ligação éter com a porção glicerol. Nos fosfolipídeos, o grupo cabeça polar está unido por meio de ligação fosfodiéster, enquanto os glicolipídeos têm uma ligação glicosídica direta entre o açúcar do grupo cabeça e o esqueleto de glicerol.

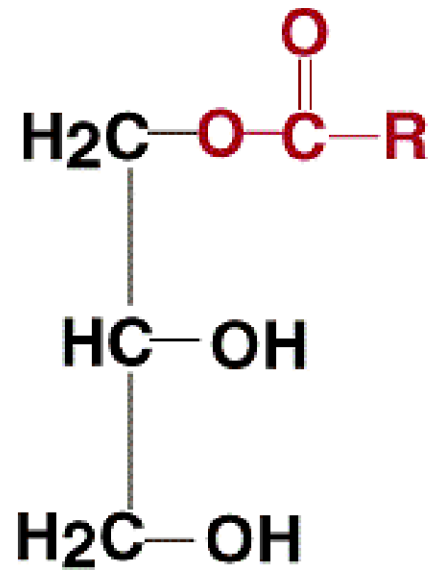
Acilgliceróis

- ✓ São ésteres de ácidos graxos com o glicerol

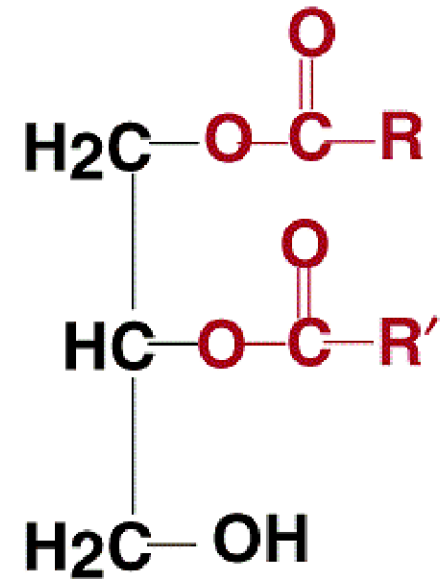
Glicerol



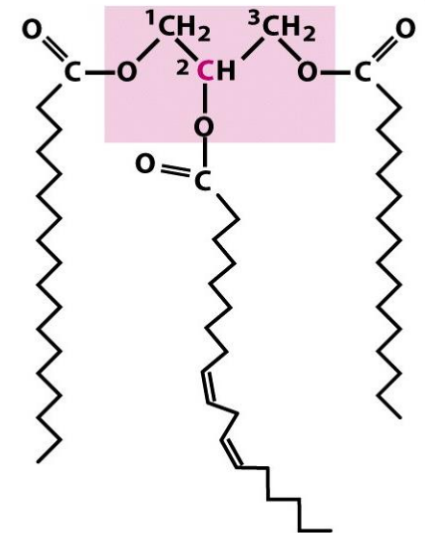
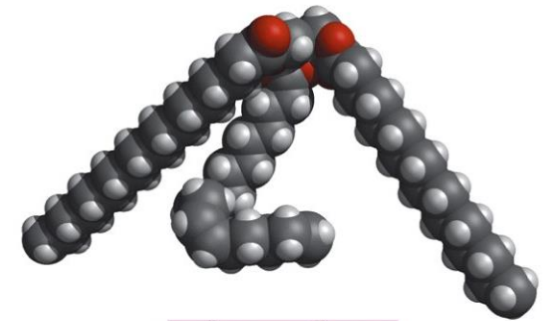
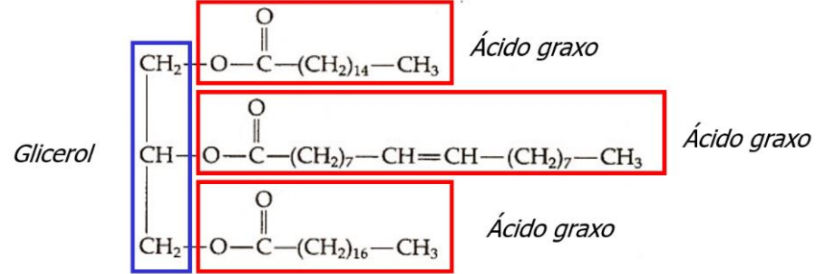
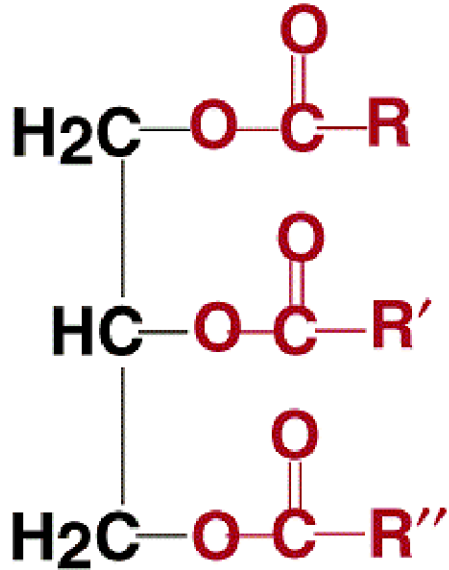
Monoacilglicerol



Diacilglicerol



Triacilgliceróis



✓ **Simple**s → R=R'=R''

✓ **Mistos** → contém diferentes ácidos graxos

Triacilgliceróis

- ✓ Em vertebrados, acumulam-se em **células adiposas** (adipócitos)
- ✓ Maneira mais eficiente de reserva energética dos seres vivos;
- ✓ **Vantagens de usar triacilgliceróis em vez de polissacarídeos** para o armazenamento de combustível:

1) os carbonos dos ácidos graxos estão mais reduzidos do que os dos açúcares

A oxidação de **um grama de triacilgliceróis** libera mais do que o **dobro** de energia do que a oxidação de **um grama de carboidratos**.

2) Os triacilgliceróis são hidrofóbicos e, portanto, são armazenados na forma **anidra**, produzindo mais energia por **massa armazenada**.

Tipos de lipídeos: para estoque e de membranas

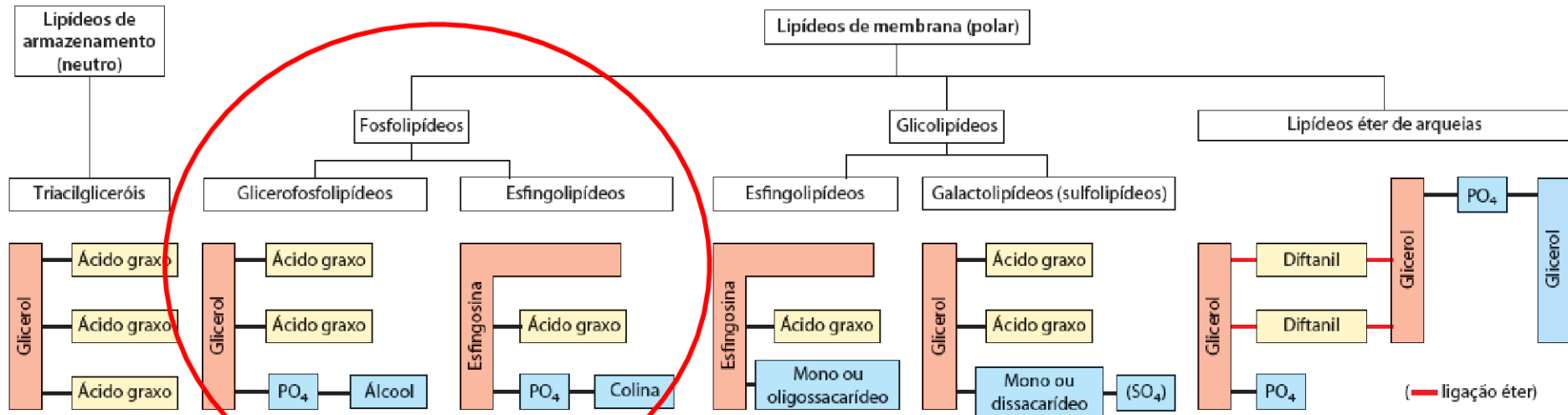
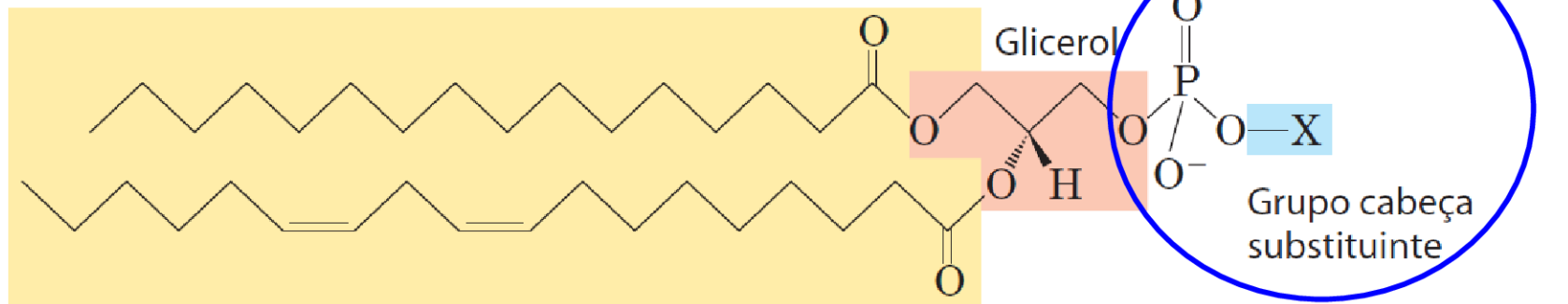
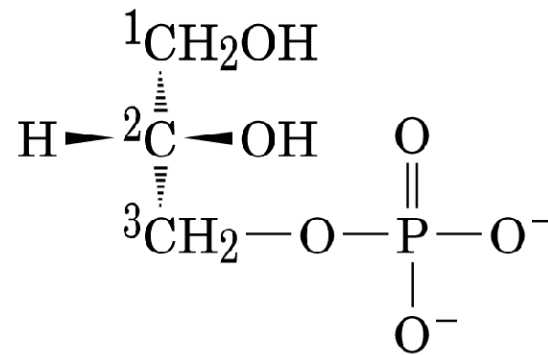


FIGURA 10-7 Alguns tipos comuns de lipídeos de armazenamento e de membrana. Todos os tipos de lipídeos representados aqui têm ou glicerol ou esfingosina como esqueleto (em cor salmão), ao qual estão ligados um ou mais grupos alquila de cadeia longa (em amarelo) e um grupo cabeça polar (em azul). Em triacilgliceróis, glicerosfosfolipídeos, galactolipídeos e sulfolipídeos, os grupos alquilas são ácidos graxos em ligação éster. Os esfingolipídeos contêm um único ácido graxo em ligação amida com o esqueleto

de esfingosina. Os lipídeos de membrana de arqueias são variáveis; aqueles representados aqui têm duas cadeias alquila muito longas e ramificadas, cada extremidade em ligação éter com a porção glicerol. Nos fosfolipídeos, o grupo cabeça polar está unido por meio de ligação fosfodiéster, enquanto os glicolipídeos têm uma ligação glicosídica direta entre o açúcar do grupo cabeça e o esqueleto de glicerol.

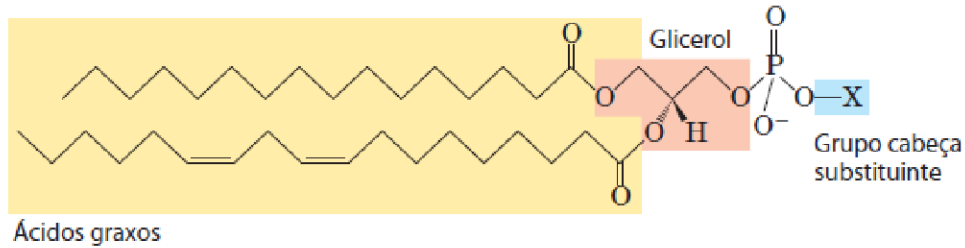
Glicerofosfolipídeo

- ✓ São os principais componentes lipídicos de membranas
- ✓ Derivados do glicerol-3-fosfato



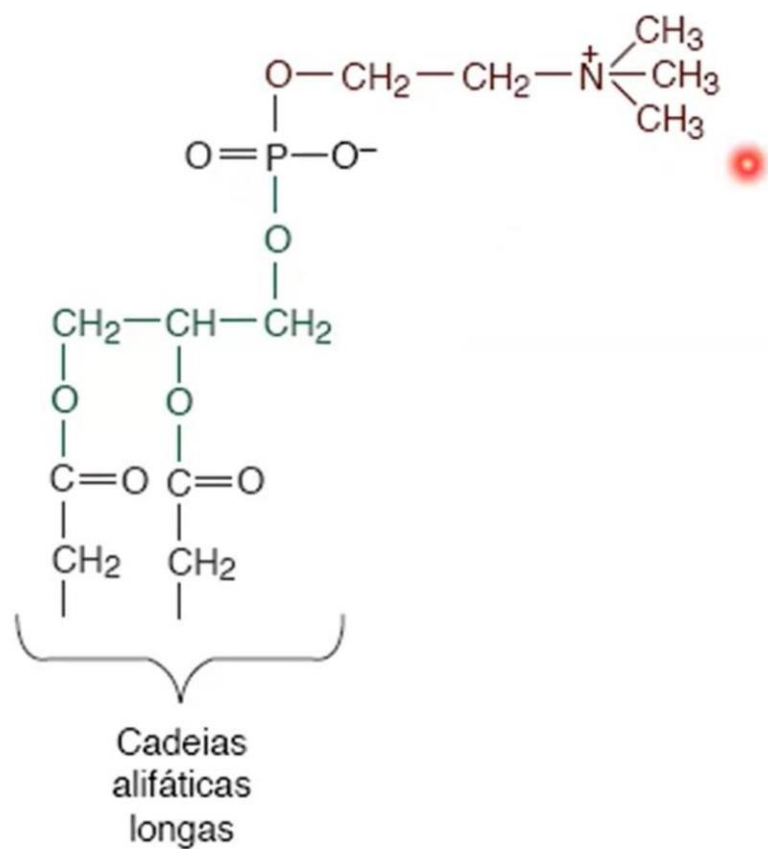
Ácido graxo saturado
(p. ex., ácido palmítico)

Ácido graxo insaturado
(p. ex., ácido oleico)

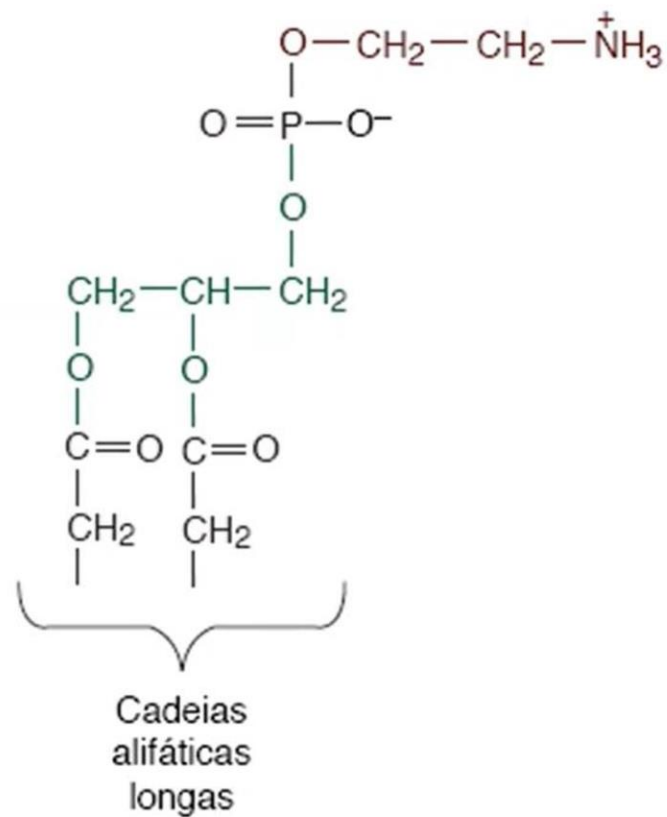


Nome do glicerofosfolípideo	Nome do X—O	Fórmula do grupo X	Carga líquida (em pH 7)
Ácido fosfatídico	—	— H	-2
Fosfatidiletanolamina	Etanolamina		0
Fosfatidilcolina	Colina		0
Fosfatidilserina	Serina		-1
Fosfatidilglicerol	Glicerol		-1
Fosfatidilinositol-4,5-bisfosfato	<i>myo</i> -inositol-4,5-bisfosfato		-4*

As cargas contribuem para as propriedades de superfície de membrana



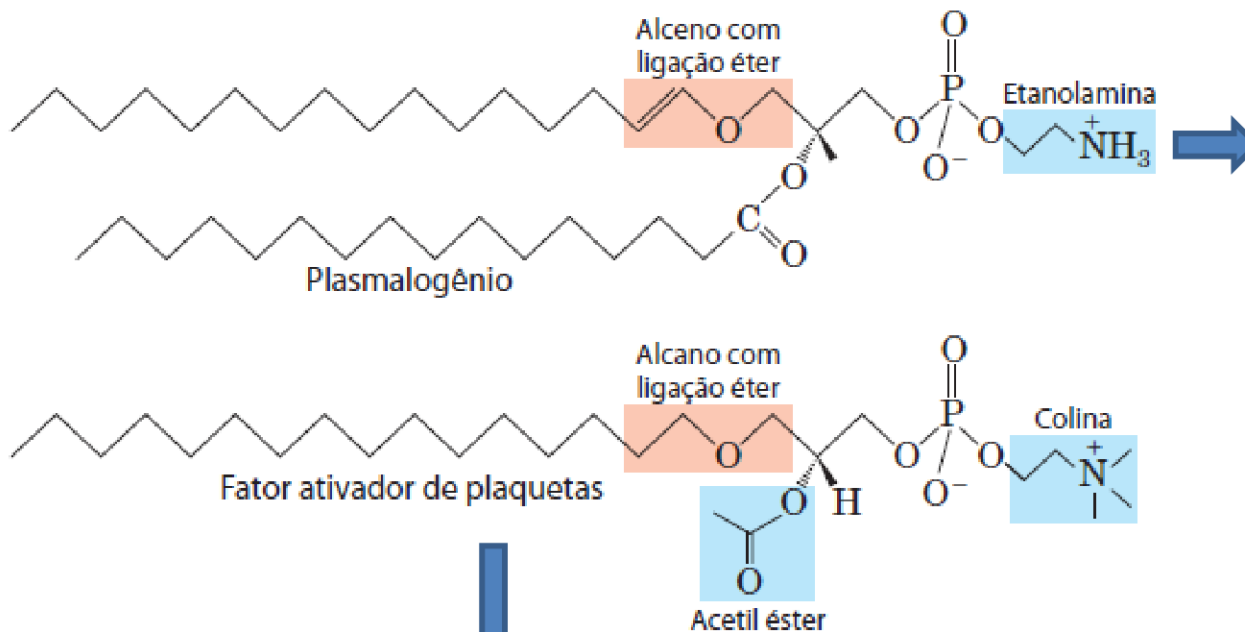
Fosfatidilcolina



Fosfatidiletanolamina

Glicerofosfolipídeo

→ Com ácido graxo em ligação éter



Presente no tecido cardíaco
Função desconhecida

É um sinalizador → estimula a agregação de plaquetas e a liberação de serotonina (vasoconstritor), tem papel também na inflamação e resposta alérgica

Esfingolípídeo

- ✓ Derivados da **esfingosina**
- ✓ Ácido graxo é unido em ligação amida ao **-NH₂** no **C2**



Esfingolípídeo

Esfingosina		
Nome do esfingolípídeo	Nome de X—O	Fórmula de X
Ceramida	—	— H
Esfingomielina	Fosfocolina	
Glicolípídeos neutros Glicosilcerebrosídeo	Glicose	
Lactosilceramida (globosídeo)	Di-, tri- ou tetrassacarídeo	
Gangliosídeo GM2	Oligossacarídeo complexo	

mielina e na bainha que envolve e isola os axônios de alguns neurônios

face externa das membranas plasmáticas

células ganglionares do sistema nervoso central

Tipos de lipídeos: para estoque e de membranas

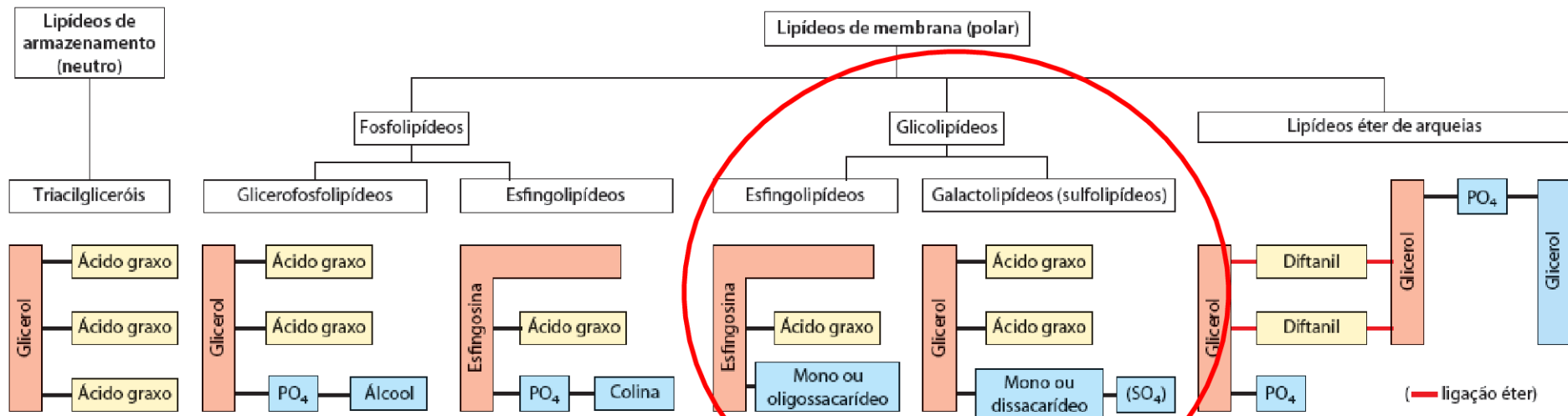
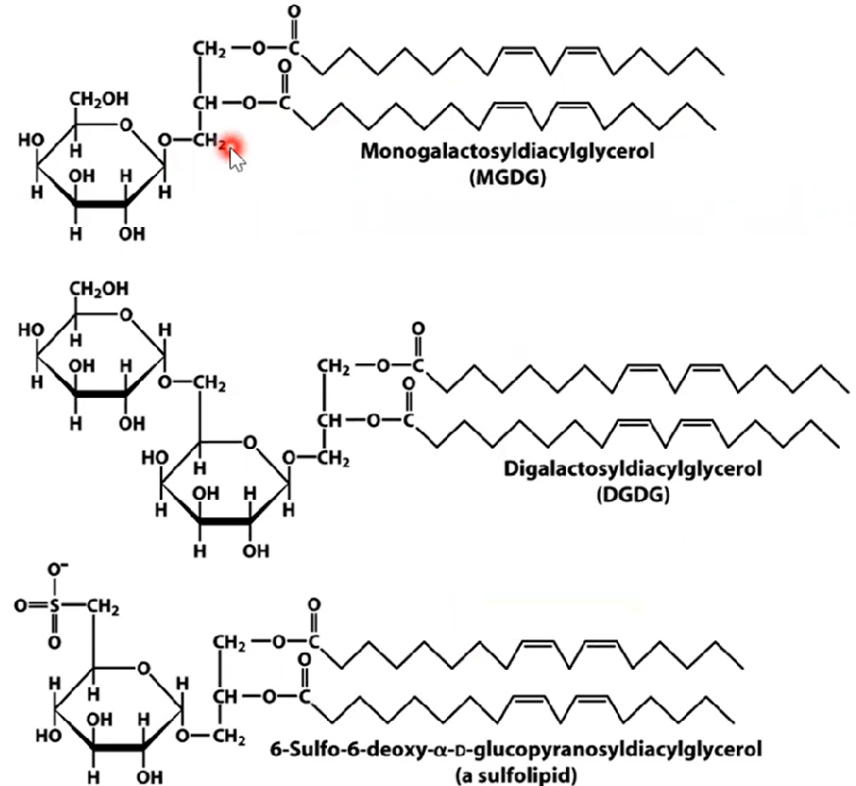


FIGURA 10-7 Alguns tipos comuns de lipídeos de armazenamento e de membrana. Todos os tipos de lipídeos representados aqui têm ou glicerol ou esfingosina como esqueleto (em cor salmão), ao qual estão ligados um ou mais grupos alquila de cadeia longa (em amarelo) e um grupo cabeça polar (em azul). Em triacilgliceróis, glicerosfosfolipídeos, galactolipídeos e sulfolipídeos, os grupos alquilas são ácidos graxos em ligação éster. Os esfingolipídeos contêm um único ácido graxo em ligação amida com o esqueleto

de esfingosina. Os lipídeos de membrana de arqueias são variáveis; aqueles representados aqui têm duas cadeias alquila muito longas e ramificadas, cada extremidade em ligação éter com a porção glicerol. Nos fosfolipídeos, o grupo cabeça polar está unido por meio de ligação fosfodiéster, enquanto os glicolipídeos têm uma ligação glicosídica direta entre o açúcar do grupo cabeça e o esqueleto de glicerol.

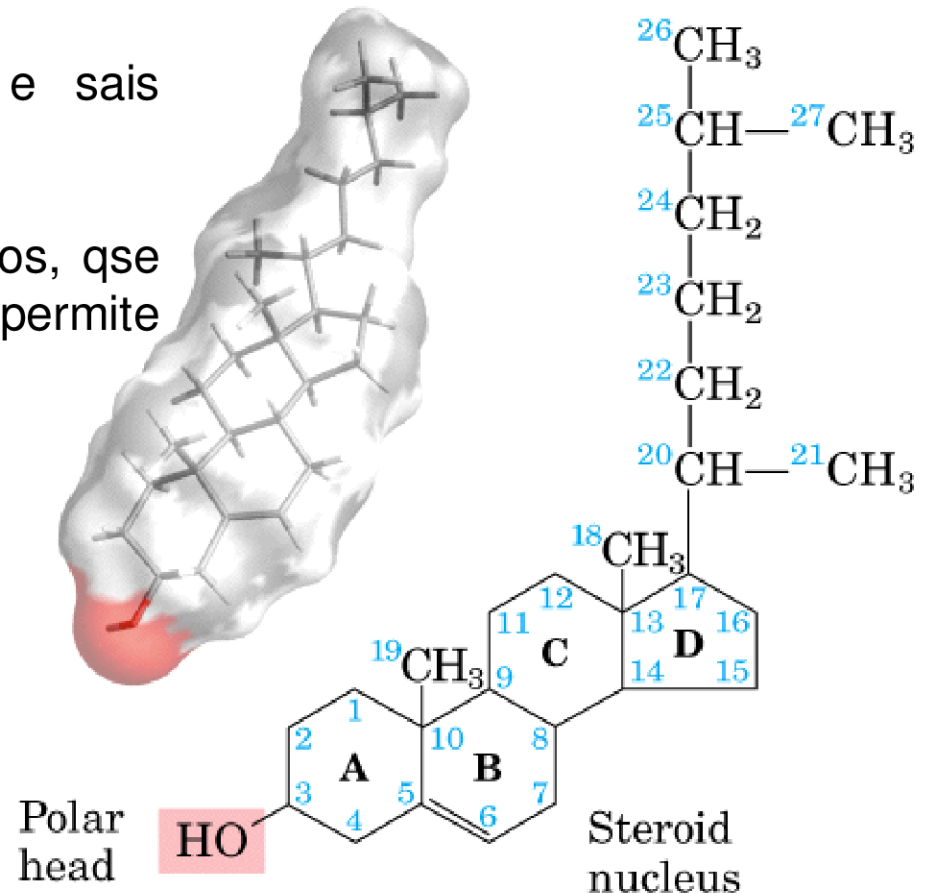
Glicolipídeos

- ✓ É o lipídeo de membrana que predomina nas células vegetais
- ✓ Os lipídeos de membrana mais abundantes na biosfera
- ✓ O fosfato é um nutriente limitante das plantas no solo → pressão evolutiva para conservar fosfato para papéis mais críticos tenha favorecido as plantas que produzem lipídeos sem fosfato.



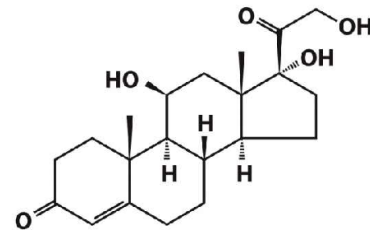
Esteróis

- ✓ Lipídeos estruturais presentes nas membranas de células eucarióticas.
- ✓ Precursores de hormônios, vit. D e sais biliares.
- ✓ Núcleo esteroide → 4 anéis fusionados, qse planar e relativamente rígido (não permite rotação).
- ✓ Principal esteroide → Colesterol

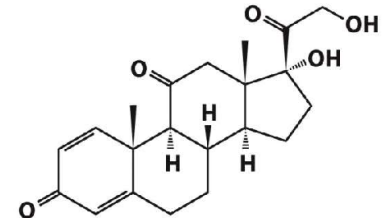


Colesterol

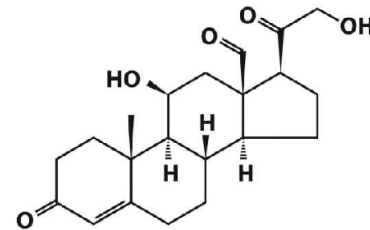
- Esteroides são **compostos orgânicos cíclicos**
- Possuem quatro anéis de C fusionados
- Os principais esteroides são o colesterol e os hormônios esteroidais



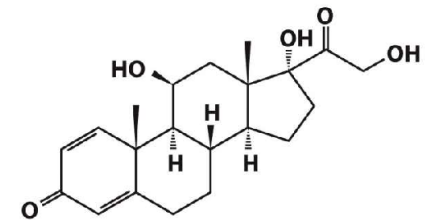
Cortisol



Prednisone

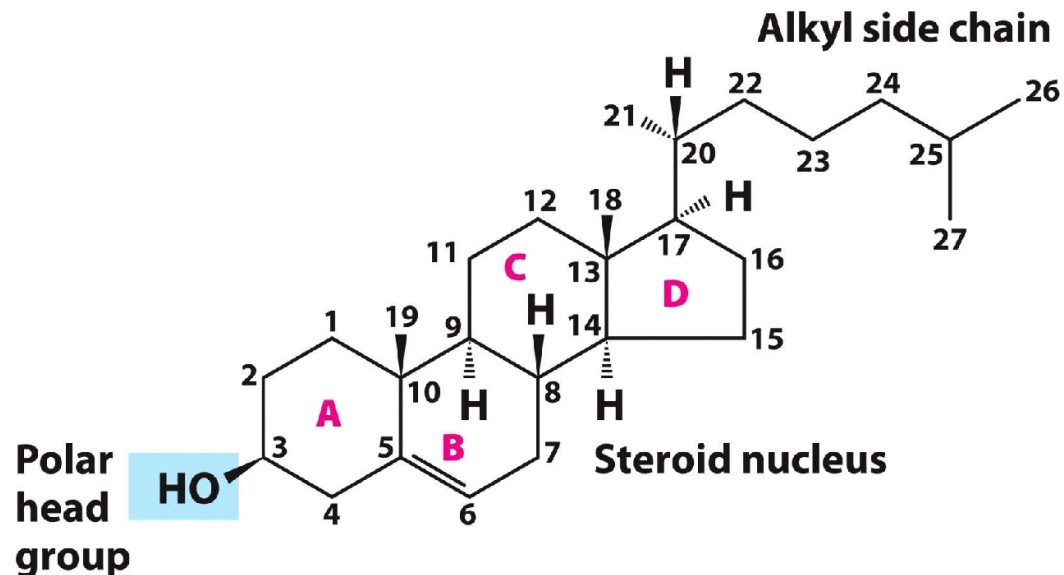


Aldosterone

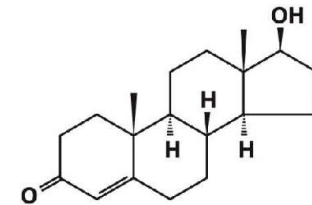
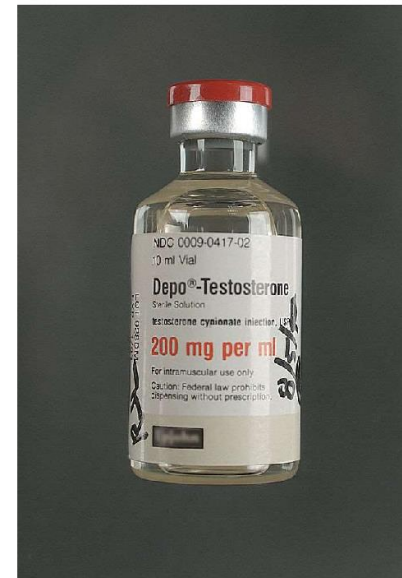


Prednisolone

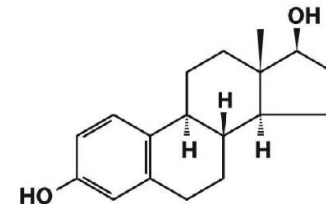
- Principal esteroide em células de mamíferos
- Anfipático
- Muda a fluidez da membrana, **mantendo a integridade da membrana** de células animais
- Serve como **precursor** de hormônios esteroidais, ácidos biliares, vitamina D



- Hormônios sinalizadores – testosterona, progesterona, estradiol, corticosteroides
- Anabolizantes têm efeito similar à testosterona no corpo



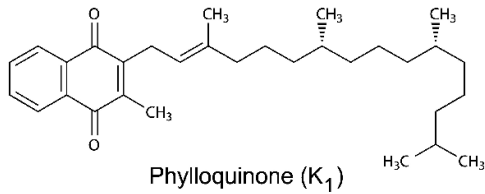
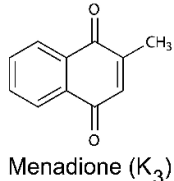
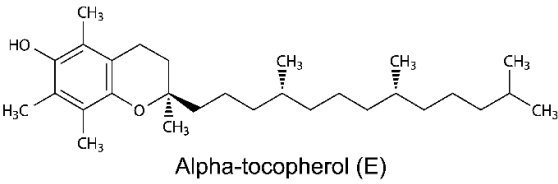
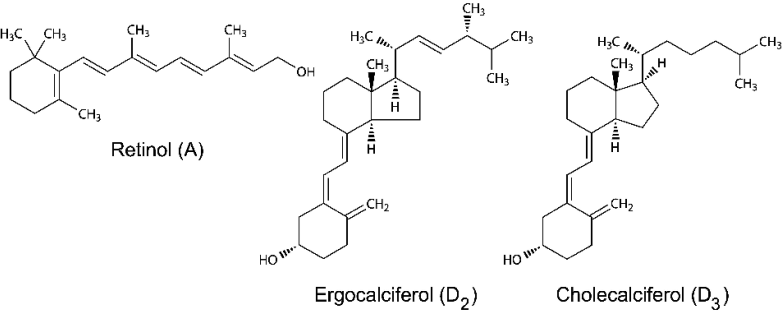
Testosterone



β -Estradiol

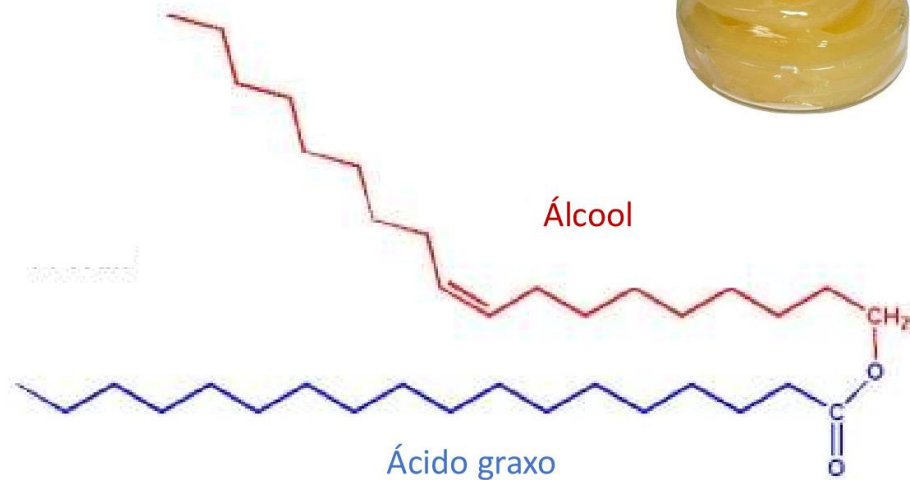
Tipos de lipídeos: V. vitaminas liposolúveis

- Vit. A é importante para a visão e sistema imune
- Vit. D atua na manutenção dos ossos e do sistema imune (sintetizamos mas pouco)
- Vit. E é um antioxidante
- Vit. K evita a formação de coágulos



Tipos de lipídeos: VI. ceras

- Ésteres de um álcool com um ácido graxo
- Repelem água
- Sólidas em temperatura ambiente (alta temperatura de fusão)



Por que os lipídeos de membrana formam a bicamada?

- ✓ **Lipídeos anfipáticos**, quando misturados com água, espontaneamente agrupam suas porções hidrofóbicas deixando seus grupos hidrofílicos interagir com a água circundante.

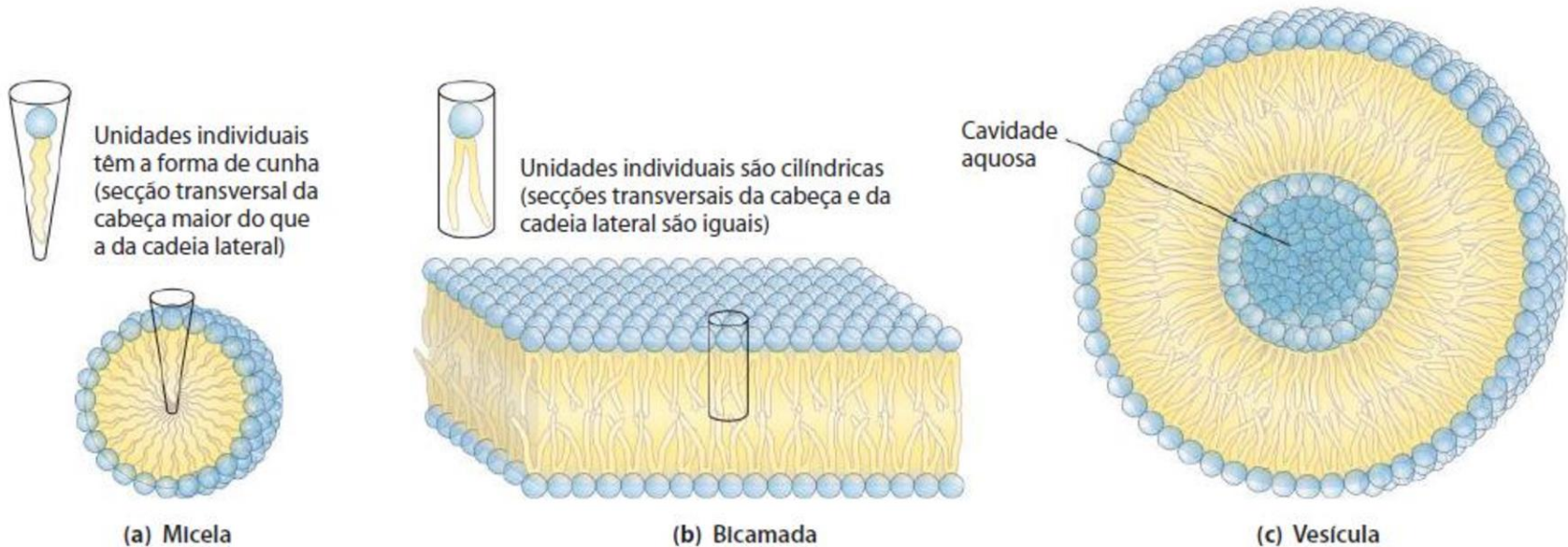
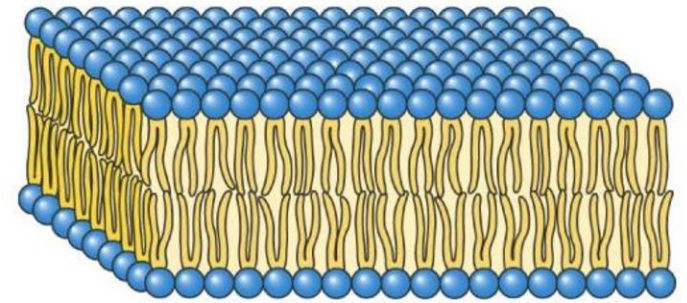


FIGURA 11-4 Agregados lipídicos anfipáticos formados na água. (a)

Em micelas, as cadeias hidrofóbicas dos ácidos graxos são sequestradas no núcleo da esfera. Praticamente não há água no interior hidrofóbico. (b) Na bicamada aberta, todas as cadeias laterais acil, exceto aquelas das margens

da lâmina, estão protegidas da interação com a água. (c) Quando a bicamada bidimensional se dobra sobre ela mesma, ela forma uma bicamada fechada, uma vesícula oca tridimensional (lipossomo) envolvendo uma cavidade aquosa.

Membranas Biológicas



- ✓ São flexíveis, autosselantes e seletivamente permeáveis.
- ✓ Por consistirem em apenas 2 camadas de moléculas, as membranas são muito finas e portanto as colisões no seu interior são muito mais prováveis, de forma que a eficiência de processos enzimáticos é aumentada.
- ✓ Cada tipo de membrana tem proteínas e lipídios característicos de acordo com sua função biológica.