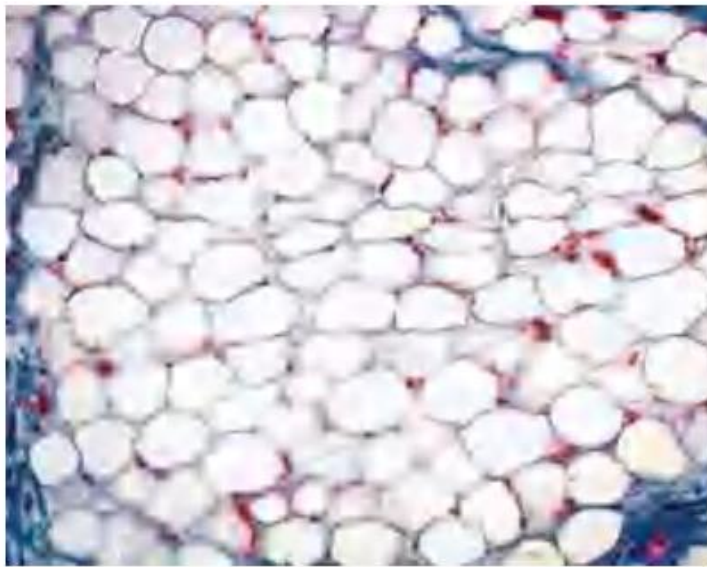




QBQ0204

Aula 8 lipídios

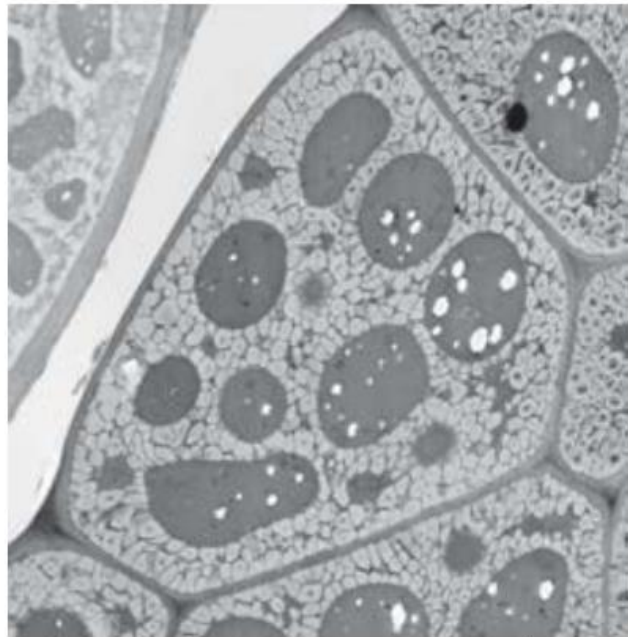
Felipe Jun Fuzita



(a)

125 μm

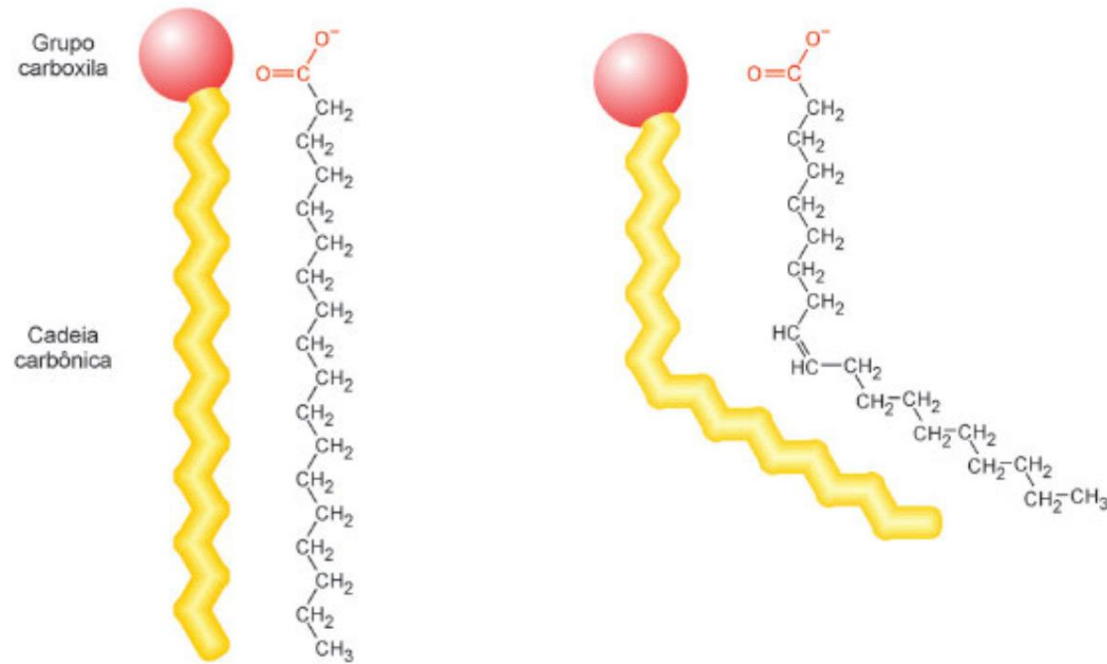
FIGURA 10-4 Depósitos de gordura nas células. (a) Secção transversal de tecido adiposo branco de humanos. Cada célula contém uma gotícula de gordura (branco) tão grande que espreme o núcleo (corado em vermelho) contra a membrana plasmática. (b) Secção transversal de uma célula de cotilédone de uma semente da planta *Arabidopsis*. As estruturas grandes e escuras são corpos proteicos, que estão rodeados por gordura de armazenamento nos corpos oleosos, de coloração clara.



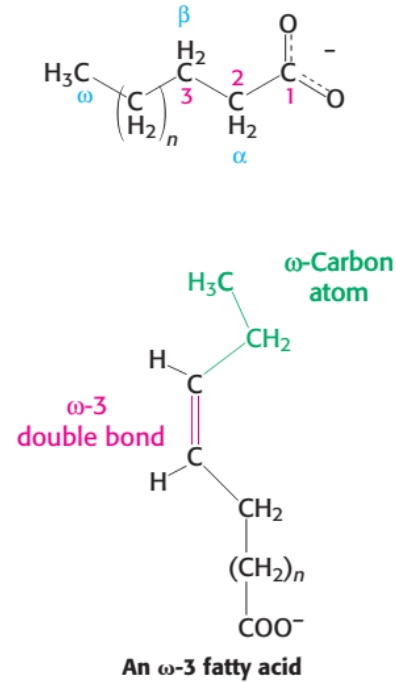
(b)

3 μm

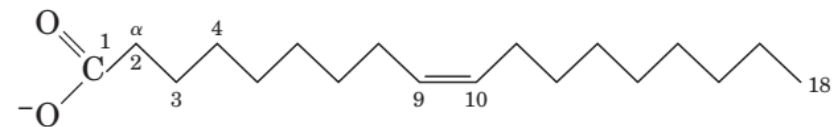
Os **ácidos graxos saturados** não possuem dupla ligação.
 Os **insaturados** possuem pelo menos uma dupla ligação.
 Na sua ocorrência natural costumam estar na forma **cis**.



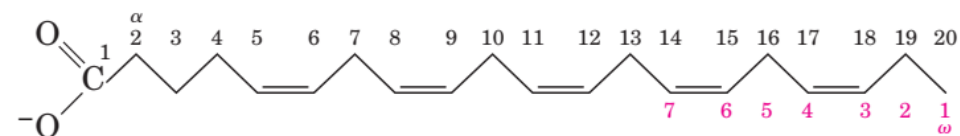
Ácidos graxos poli-insaturados, nomenclatura alternativa



Normalmente número par de átomos de carbono.



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

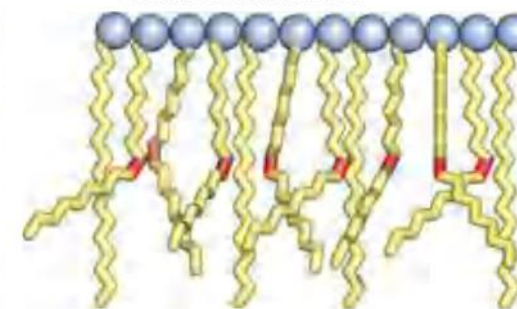


(b) 20:5($\Delta^{5,8,11,14,17}$) ácido eicosapentaenoico (EPA),
 um ácido graxo ômega-3

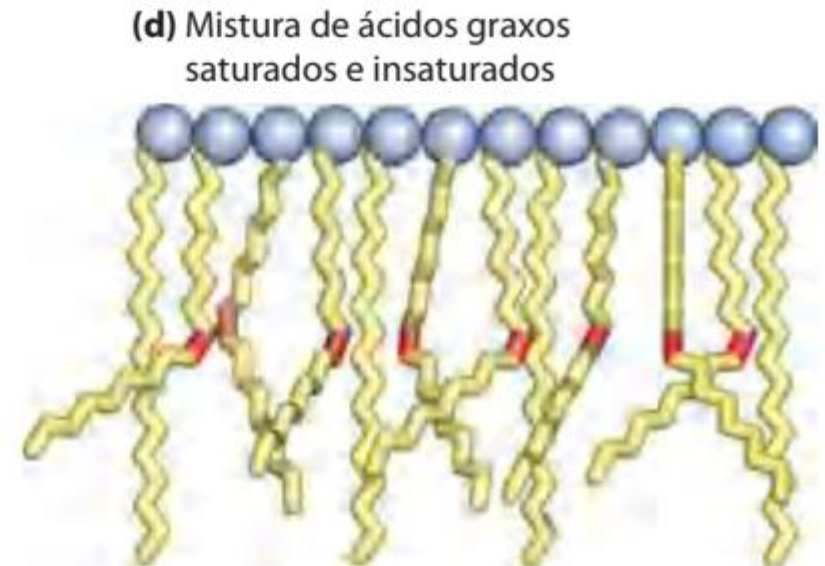
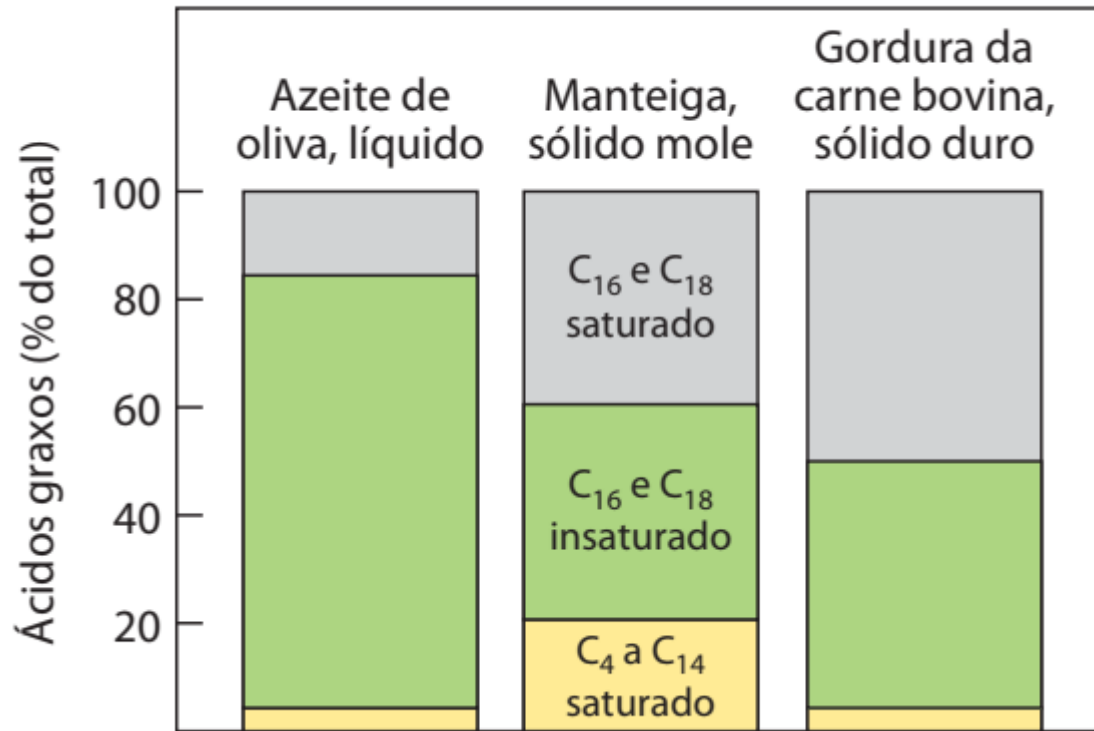
TABELA 10-1 Alguns ácidos graxos que ocorrem naturalmente: estrutura, propriedades e nomenclatura

| Esqueleto de carbono | Estrutura* | Nome sistemático** | Nome comum (derivação) | Ponto de fusão (°C) | Solubilidade a 30°C (mg/g solvente) | |
|------------------------------|--|---|--|---------------------|-------------------------------------|---------|
| | | | | | Água | Benzeno |
| 12:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ | Ácido <i>n</i> -dodecanoico | Ácido láurico (do latim, <i>laurus</i> , “árvore de louro”) | 44,2 | 0,063 | 2.600 |
| 14:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ | Ácido <i>n</i> -tetradecanoico | Ácido mirístico (do latim, <i>Myristica</i> , gênero da noz-moscada) | 53,9 | 0,024 | 874 |
| 16:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ | Ácido <i>n</i> -hexadecanoico | Ácido palmítico (do latim, <i>palma</i> , “palmeira”) | 63,1 | 0,0083 | 348 |
| 18:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | Ácido <i>n</i> -octadecanoico | Ácido esteárico (do grego, <i>stear</i> , “gordura dura”) | 69,6 | 0,0034 | 124 |
| 20:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ | Ácido <i>n</i> -eicosanoico | Ácido araquídico (do latim, <i>Arachis</i> , gênero de leguminosa) | 76,5 | | |
| 24:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$ | Ácido <i>n</i> -tetracosanoico | Ácido lignocérico (do latim, <i>lignum</i> , “madeira” + <i>cera</i>) | 86,0 | | |
| 16:1(Δ^9) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Ácido <i>cis</i> -9-hexadecenoico | Ácido palmitoleico | 1 a -0,5 | | |
| 18:1(Δ^9) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Ácido <i>cis</i> -9-octadecenoico | Ácido oleico (do latim, <i>oleum</i> , “óleo”) | 13,4 | | |
| 18:2($\Delta^{9,12}$) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-octadecadienoico | Ácido linoleico (do grego, <i>linon</i> , “linho”) | 1-5 | | |
| 18:3($\Delta^{9,12,15}$) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-octadecatrienoico | Ácido α -linolênico | -11 | | |
| 20:4($\Delta^{5,8,11,14}$) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-eicosatetraenoico | Ácido araquidônico | -49,5 | | |

(c) Ácidos graxos saturados

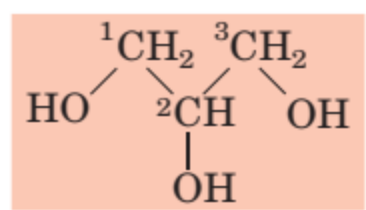
(d) Mistura de ácidos graxos saturados e insaturados


Gorduras naturais a 25°C



Hidrogenação de ácidos graxos insaturados gera maior estabilidade.

As duplas são atacadas e oxidadas. Porém, também é gerado o isômero trans

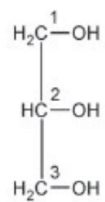
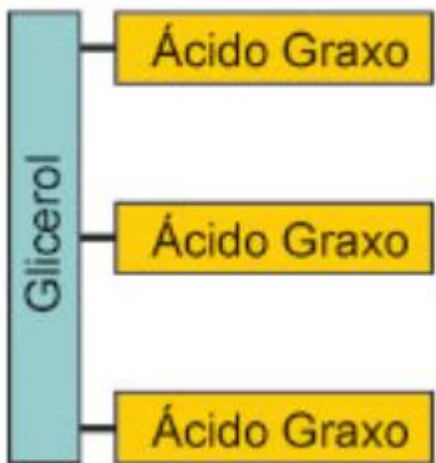


Glicerol

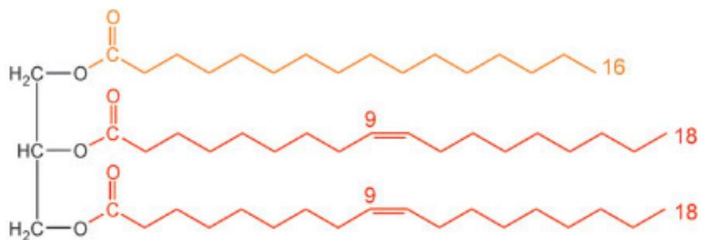
Gordura, reserva de nutrientes. Moléculas altamente reduzidas.

Insolúveis. Maior capacidade energética que os carboidratos e ocupam menor volume por não serem hidratados. Isolamento térmico.

Triacilgliceróis



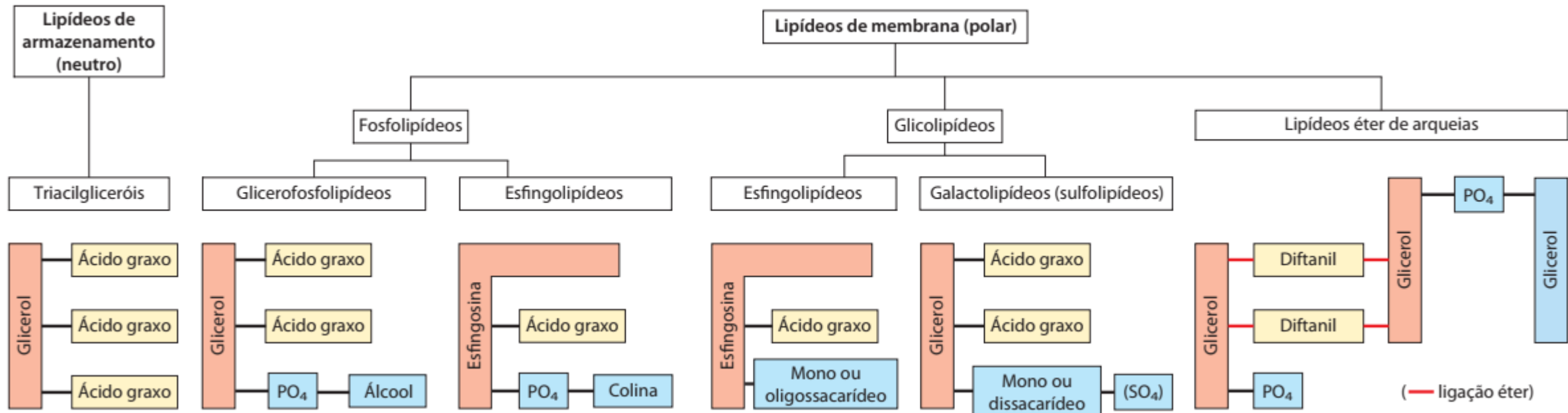
Glicerol



Triacilglicerol
(1-palmitoil-2,3-dioleil-glicerol)

TABELA 10-3 As oito principais categorias dos lipídeos biológicos

| Categoria | Código da categoria | Exemplos |
|-----------------------|----------------------------|---|
| Ácidos graxos | FA | Oleato, estearoil-CoA, palmitoilcarnitina |
| Glicerolipídeos | GL | Di e triacilgliceróis |
| Glicerofosfolipídeos | GP | Fosfatidilcolina, fosfatidilserina, fosfatidiletanolamina |
| Esfingolipídeos | SP | Esfingomielina, gangliosídeo GM2 |
| Lipídeos de esteroide | ST | Colesterol, progesterona e ácidos biliares |
| Lipídeos de prenol | PR | Farnesol, geraniol, retinol, ubiquinona |
| Sacarolipídeos | SL | Lipopolissacarídeo |
| Poliquetídeos | PK | Tetraciclina, eritromicina e aflatoxina B ₁ |



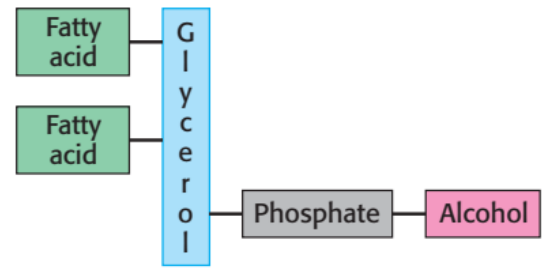
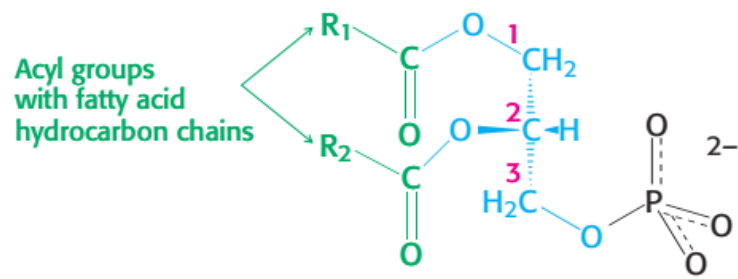
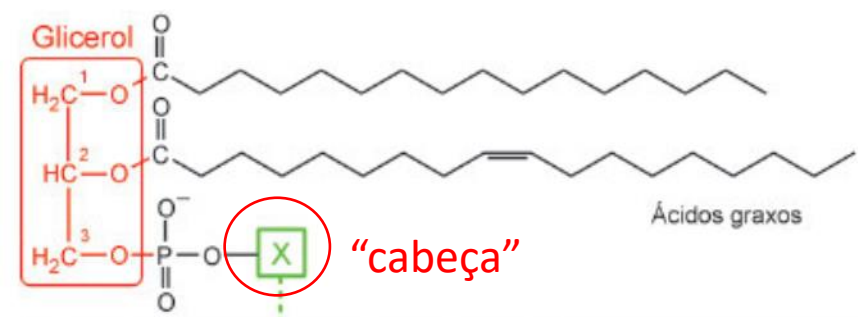
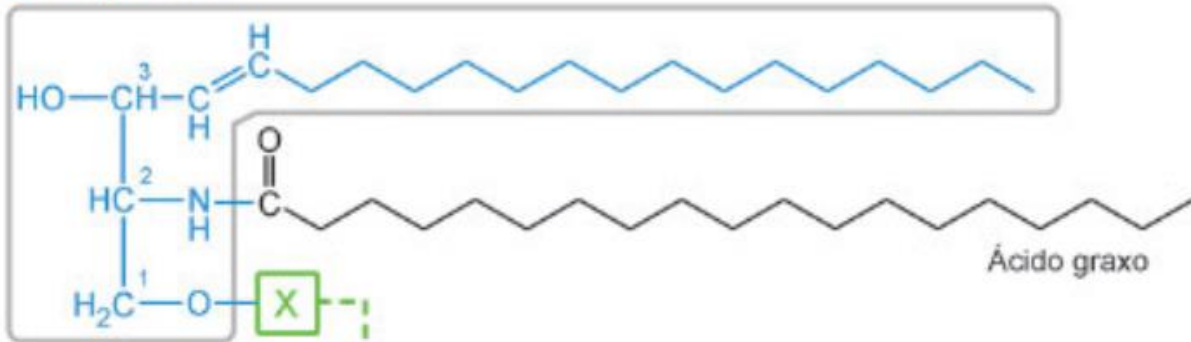


Figure 12.3 Schematic structure of a phospholipid.

| Nome de HO-X | Estrutura do grupo X | Nome do glicerofosfolípido |
|--------------------|--|----------------------------|
| Água | —H | Fosfatidato |
| Etanolamina | —CH ₂ —CH ₂ —NH ₃ ⁺ | Fosfatidiletanolamina |
| Colina | —CH ₂ —CH ₂ —N ⁺ (CH ₃) ₃ | Fosfatidilcolina |
| Serina | —CH ₂ —CH—NH ₃ ⁺ COO ⁻ | Fosfatidilserina |
| Glicerol | —CH ₂ —CH—CH ₂ —OH OH | Fosfatidilglicerol |
| Inositol | | Fosfatidilinositol |
| Fosfatidilglicerol | —O—CH ₂ HC—OH O ⁻ H ₂ C—O—P—O—CH ₂ —O—C—R ₁ O H ₂ C—O—C—R ₂ O | Cardiolipina |

Esfingosina



Nome de HO-X

Estrutura do grupo X

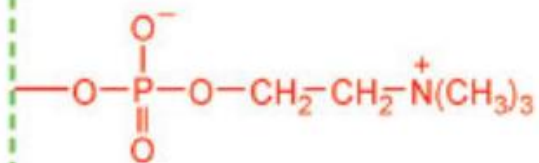
Nome do esfingolípido

Água



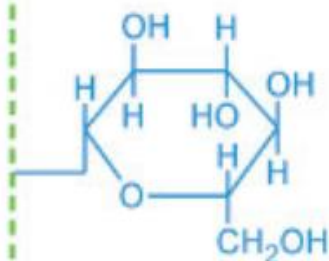
Ceramida

Fosforilcolina



Esfingomielina

Glicose



Cerebrosídeo

Oligossacarídeo



Gangliosídeo

Tipo de membrana no hepatócito de rato

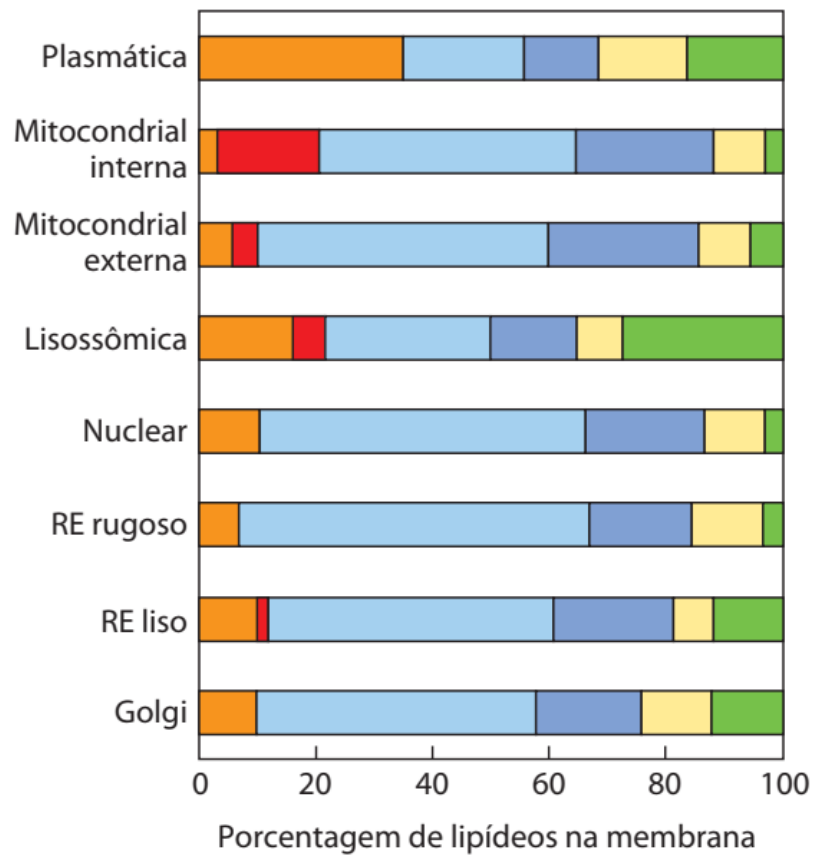
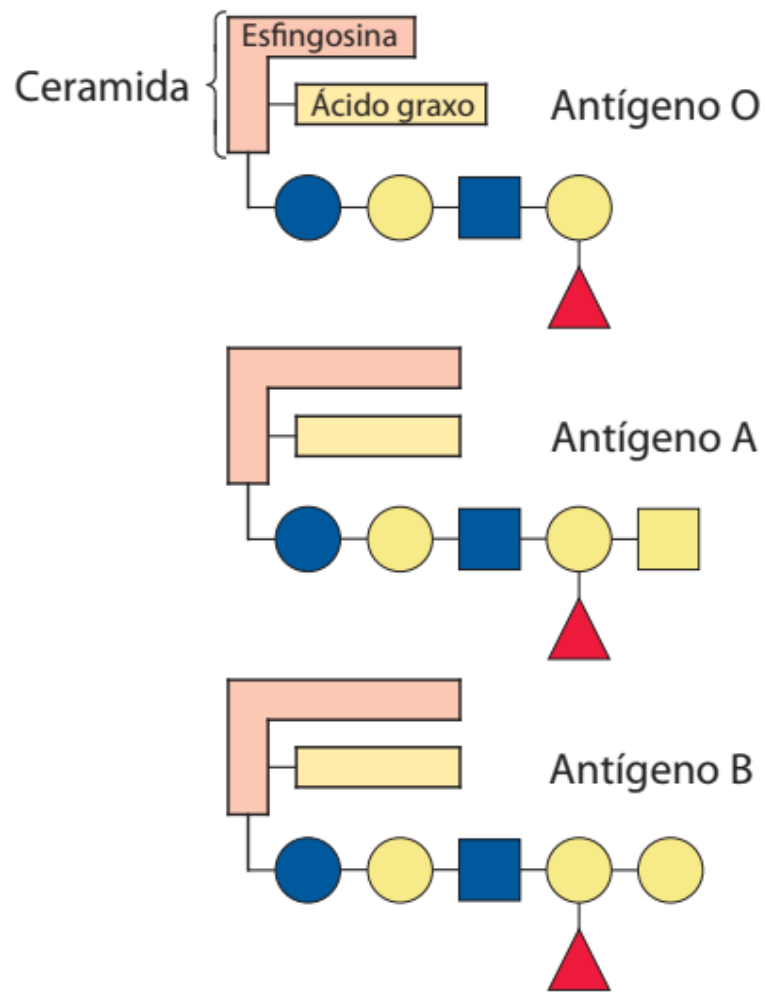



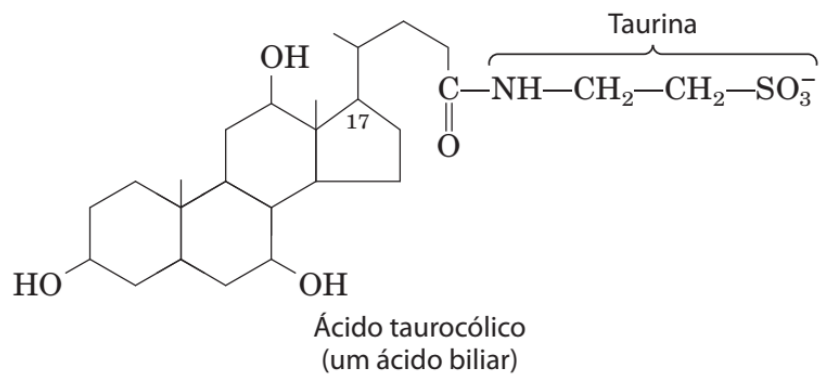
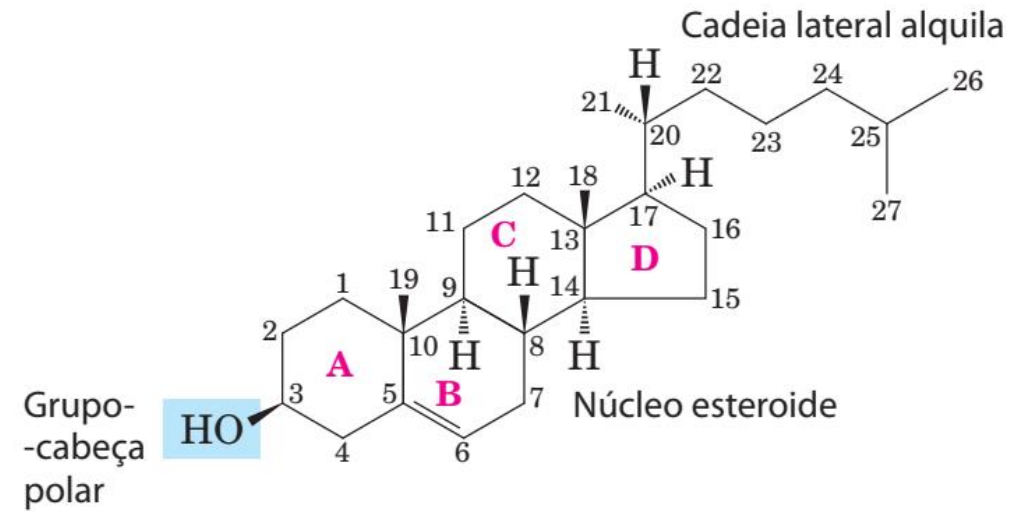
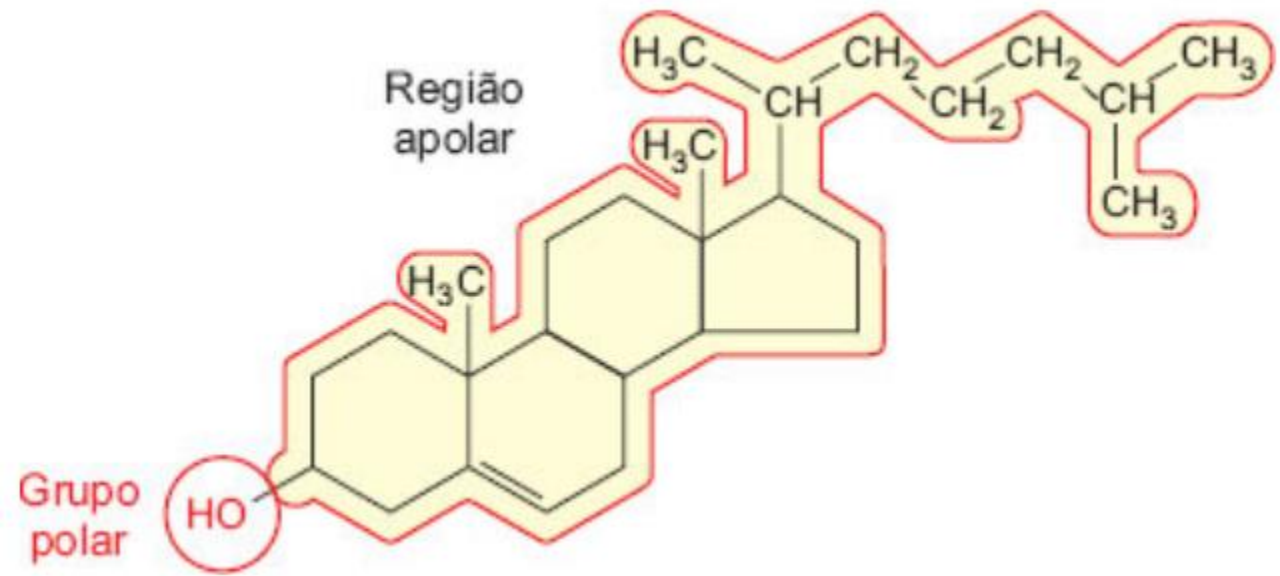
FIGURA 11-2 Composição lipídica da membrana plasmática e membranas de organelas de hepatócito de rato. A especialização funcional

TABELA 11-1 Principais componentes das membranas plasmáticas em vários organismos

| | Componentes (% por peso) | | | | |
|------------------------------|--------------------------|--------------|---------|----------------|--------------------------------------|
| | Proteína | Fosfolipídeo | Esterol | Tipo de estero | Outros lipídeos |
| Bainha de mielina humana | 30 | 30 | 19 | Colesterol | Galactolipídeos, plasmalogênios |
| Fígado de camundongo | 45 | 27 | 25 | Colesterol | — |
| Folha do milho | 47 | 26 | 7 | Sitosterol | Galactolipídeos |
| Levedura | 52 | 7 | 4 | Ergosterol | Triacilgliceróis, ésteres de esteril |
| Paramécio (protista ciliado) | 56 | 40 | 4 | Estigmaterol | — |
| <i>E. coli</i> | 75 | 25 | 0 | — | — |



 **FIGURA 10-15 Glicosfingolípídeos como determinantes dos grupos sanguíneos.** Os grupos sanguíneos humanos (O, A, B) são determinados em parte pelos grupos de oligossacarídeo da cabeça desses glicosfingolípídeos. Os mesmos três oligossacarídeos também são encontrados ligados a certas proteínas do sangue de indivíduos dos tipos sanguíneos O, A e B, respectivamente. Os símbolos-padrão para açúcares são utilizados aqui (ver Tabela 7-1).



- Além de componentes de membrana e papel energético, podem ser:
- Metabólitos
- Mensageiros intracelulares
- Sinalizadores (hormônios, lipídios voláteis)
- Cofatores enzimáticos
- Pigmentos fotossensíveis (visão, fotossíntese)
- Pigmentos

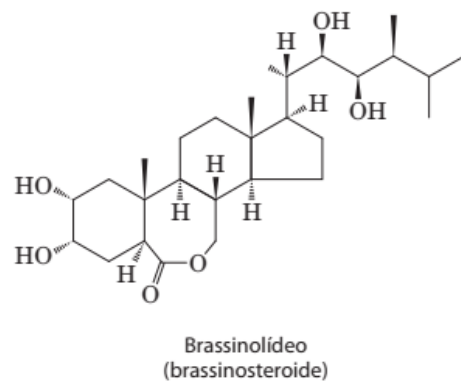
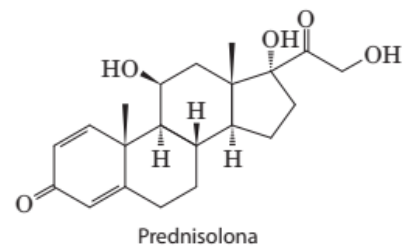
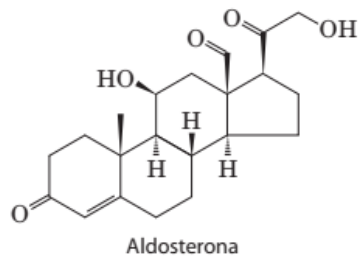
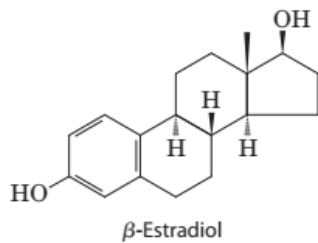
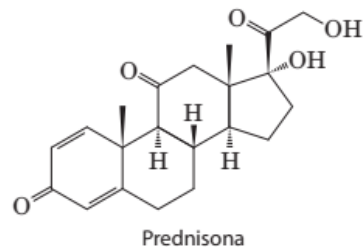
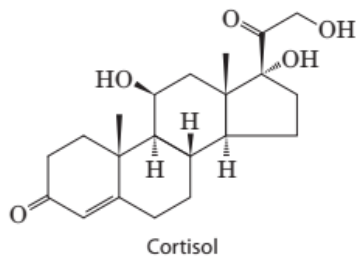
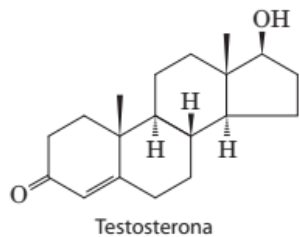
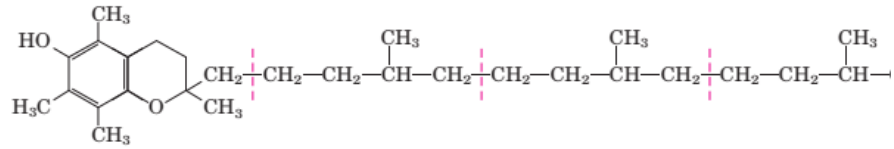
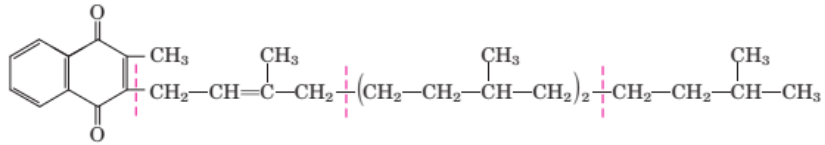


FIGURA 10-19 Esteroides derivados do colesterol. A testosterona, o hormônio sexual masculino, é produzida nos testículos. O estradiol, um dos hormônios sexuais femininos, é produzido nos ovários e na placenta. O cortisol e a aldosterona são hormônios sintetizados no córtex da glândula suprarrenal; eles regulam o metabolismo da glicose e a excreção de sal, respectivamente. A prednisona e a prednisolona são esteroides sintéticos utilizados como agentes anti-inflamatórios. O brassinolideo é um regulador do crescimento encontrado em plantas vasculares.

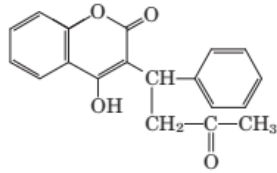
(a)
Vitamina E: antioxidante



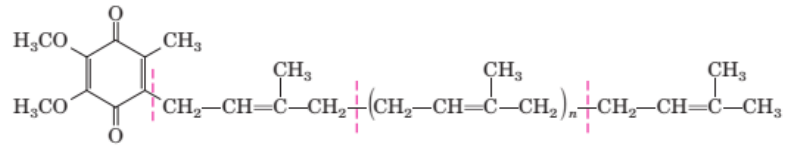
(b)
Vitamina K₁: cofator da coagulação sanguínea (filoquinona)



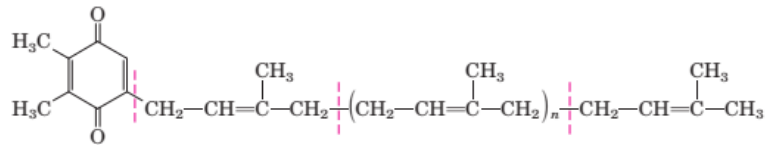
(c)
Varfarina: anticoagulante sanguíneo



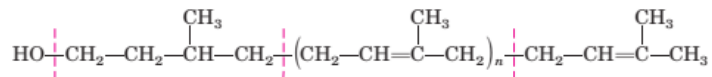
(d)
Ubiquinona: transportador de elétrons da mitocôndria (coenzima Q) ($n = 4$ a 8)



(e)
Plastoquinona: transportador de elétrons do cloroplasto ($n = 4$ a 8)



(f)
Dolicol: transportador de açúcar ($n = 9$ a 22)



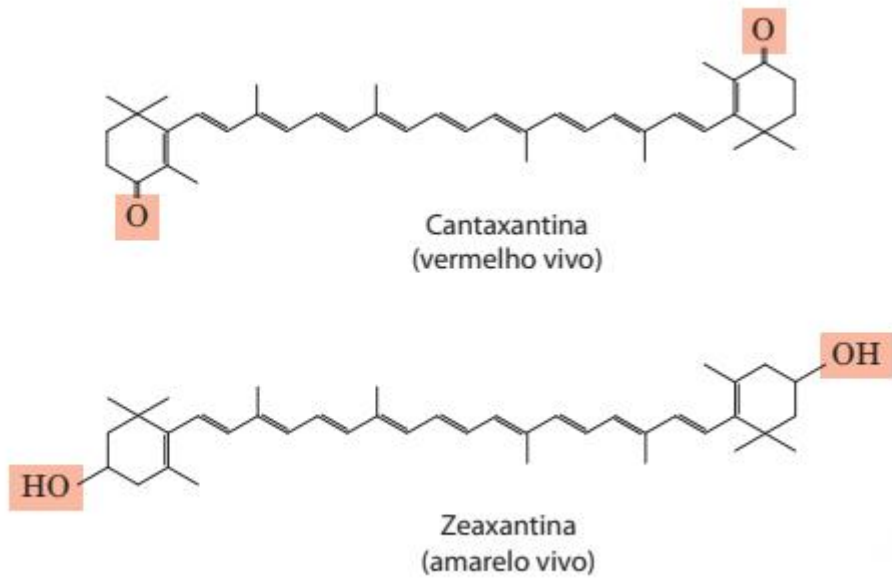


FIGURA 10-23 Lipídeos como pigmentos nas plantas e nas penas das aves. Compostos com sistemas conjugados longos absorvem luz na região visível do espectro. As diferenças sutis na química desses compostos produzem pigmentos de cores notavelmente diferentes. As aves adquirem os pigmentos que dão as cores vermelha ou amarela às suas penas comendo

materiais de plantas que contêm pigmentos carotenoides, como a cantaxantina e a zeaxantina. As diferenças na pigmentação entre machos e fêmeas de aves são resultado de diferenças na absorção e no processamento intestinal dos carotenoides.

(a)

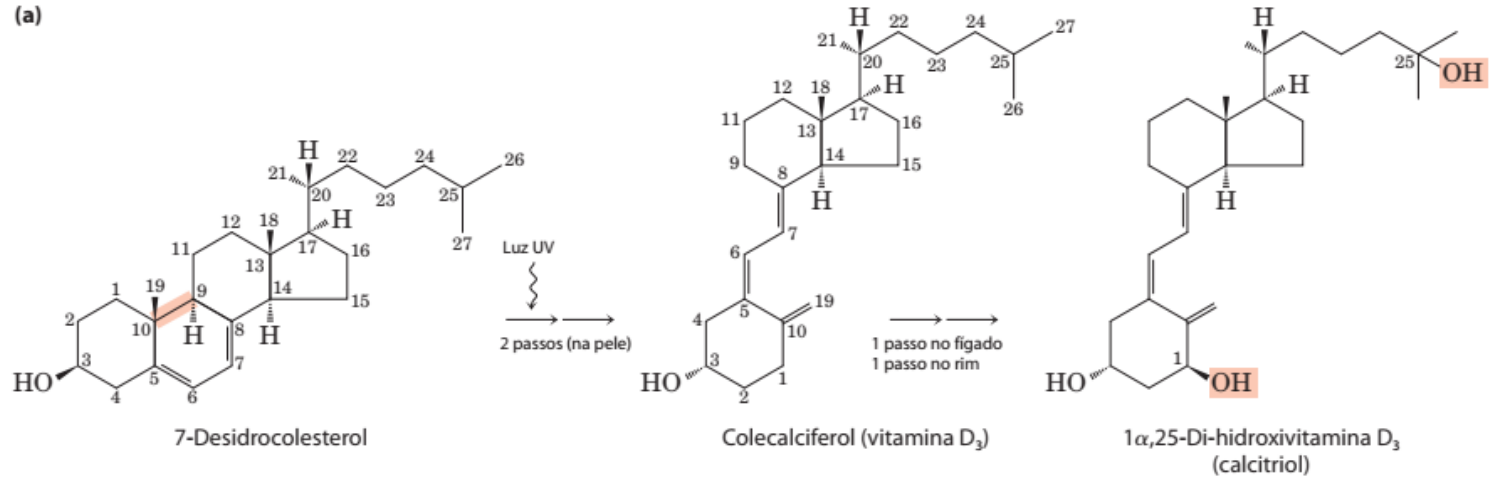


FIGURA 10-20 A produção da vitamina D₃ e o metabolismo.

(a) O colecalciferol (vitamina D₃) é produzido na pele pela radiação UV sobre o 7-desidrocolesterol, que rompe a ligação que está em cor salmão. No fígado, um grupo hidroxila é adicionado ao C-25; no rim, uma segunda hidroxilação em C-1 produz o hormônio ativo, 1 α ,25-di-hidroxivitamina D₃. Este hormônio regula o metabolismo do Ca²⁺ no rim, no intestino e nos ossos. (b) A vitamina D da dieta evita o raquitismo, uma doença comum em climas frios, em que as roupas pesadas bloqueiam o componente UV da luz solar necessário para a produção da vitamina D₃ na pele. Neste detalhe de um grande mural de John Steuart Curry, *Os benefícios sociais da pesquisa bioquímica* (1943), as pessoas e os animais à esquerda representam os efeitos da nutrição pobre, incluindo as pernas arqueadas de um menino com raquitismo clássico. À direita estão as pessoas e os animais mais saudáveis com os "benefícios sociais da pesquisa", incluindo o uso da vitamina D para prevenir e tratar o raquitismo. Este mural está no Departamento de Bioquímica na Universidade de Wisconsin-Madison.



(b)

Membranas Biológicas

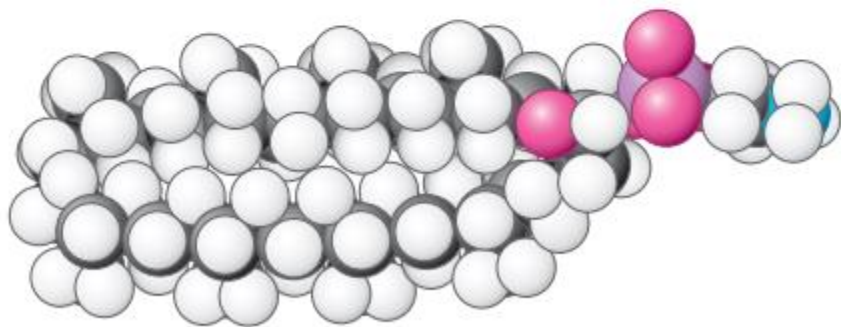
(A)



Phosphoglyceride

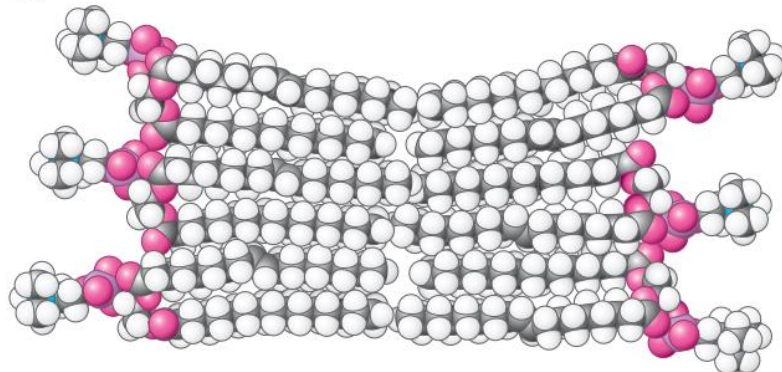


Sphingomyelin

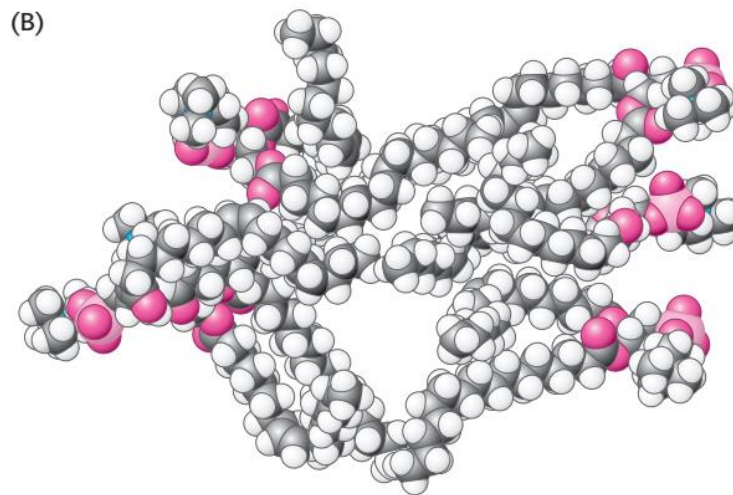


Archaeal lipid

(A)



(B)



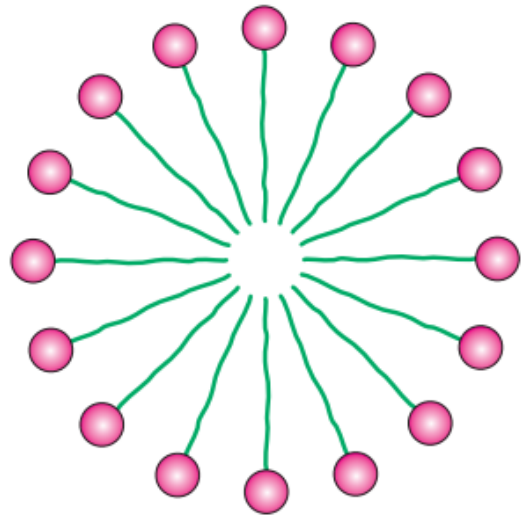
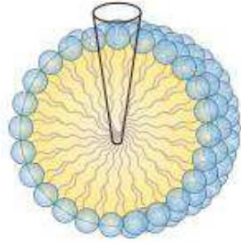


Figure 12.9 Diagram of a section of a micelle. Ionized fatty acids readily form such structures, but most phospholipids do not.



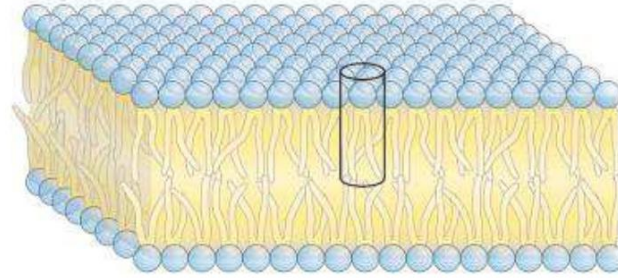
Unidades individuais têm a forma de cunha (secção transversal da cabeça maior do que a da cadeia lateral)



(a) Micela

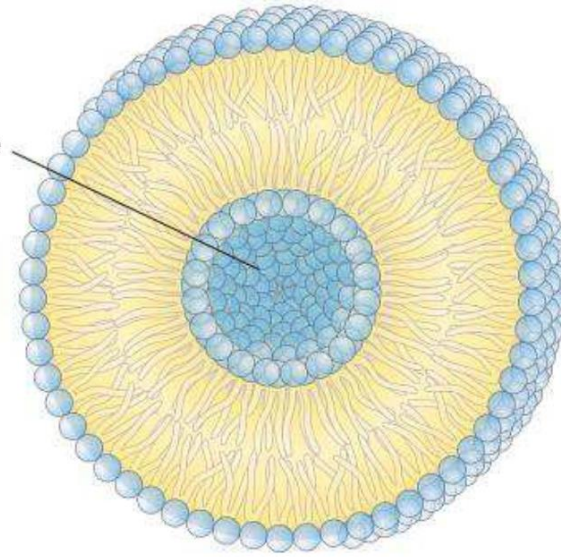


Unidades individuais são cilíndricas (secções transversais da cabeça e da cadeia lateral são iguais)



(b) Bicamada

Cavidade aquosa



(c) Vesícula

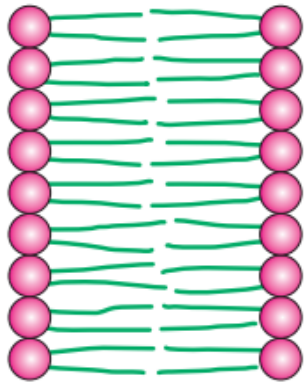
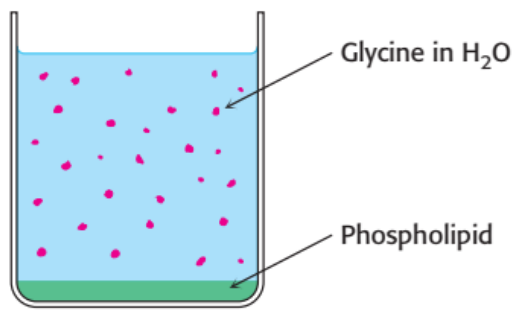
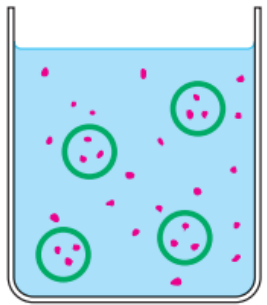


Figure 12.10 Diagram of a section of a bilayer membrane.



Sonication

A downward-pointing arrow indicates the transition from the initial mixture to the next stage.



Gel filtration

A downward-pointing arrow indicates the transition from the liposome suspension to the final step.

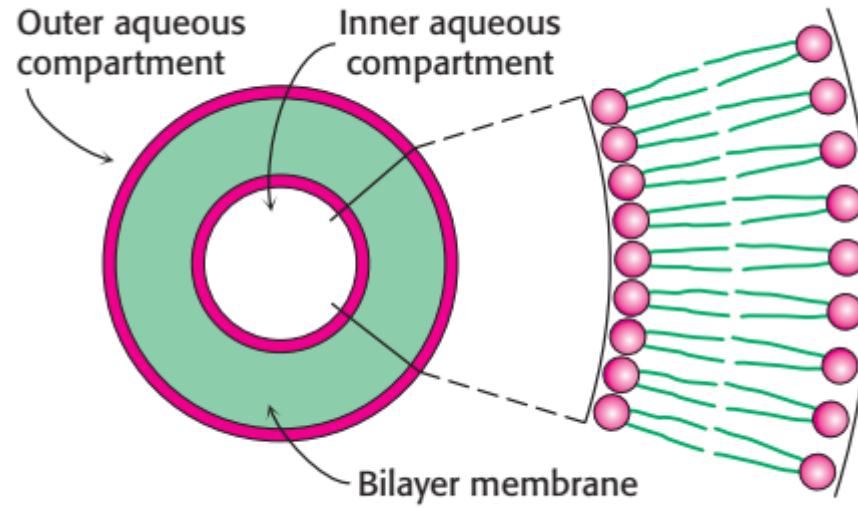
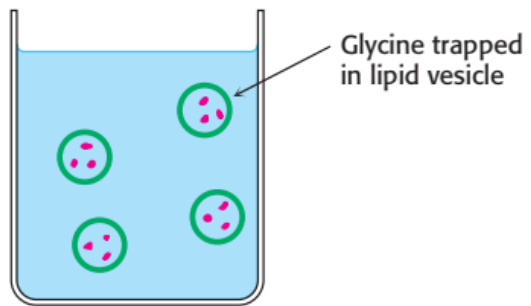


Figure 12.13 Preparation of glycine-containing liposomes. Liposomes contain-

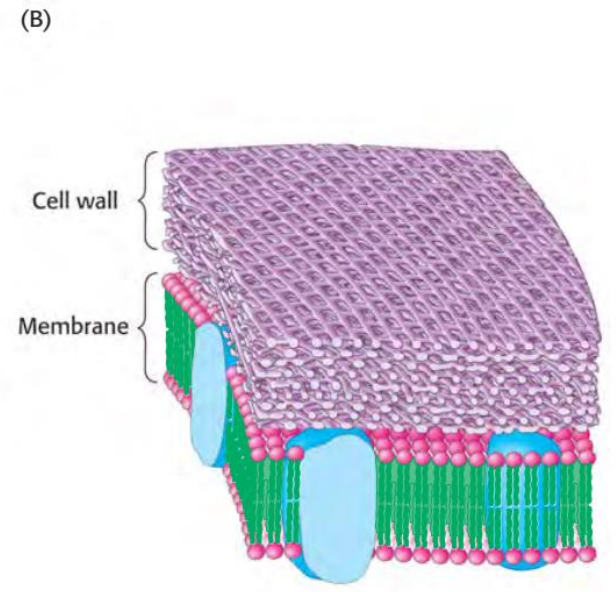
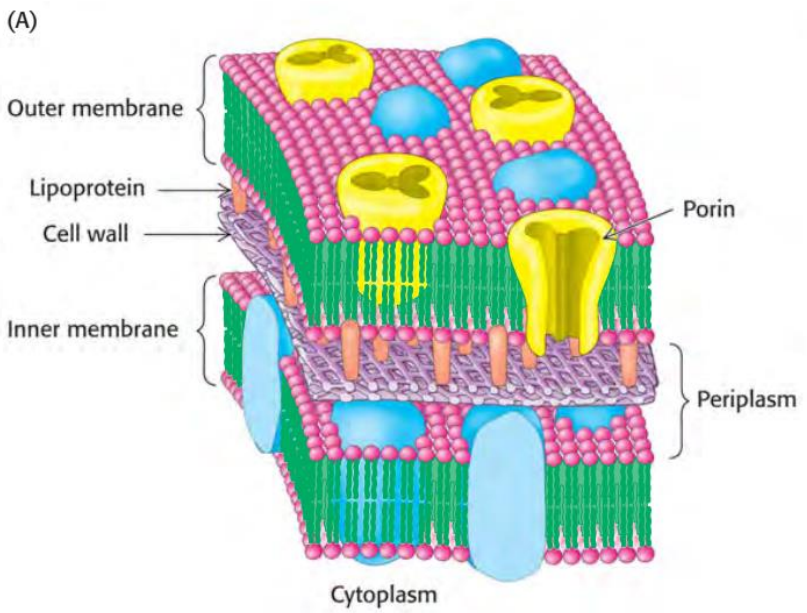
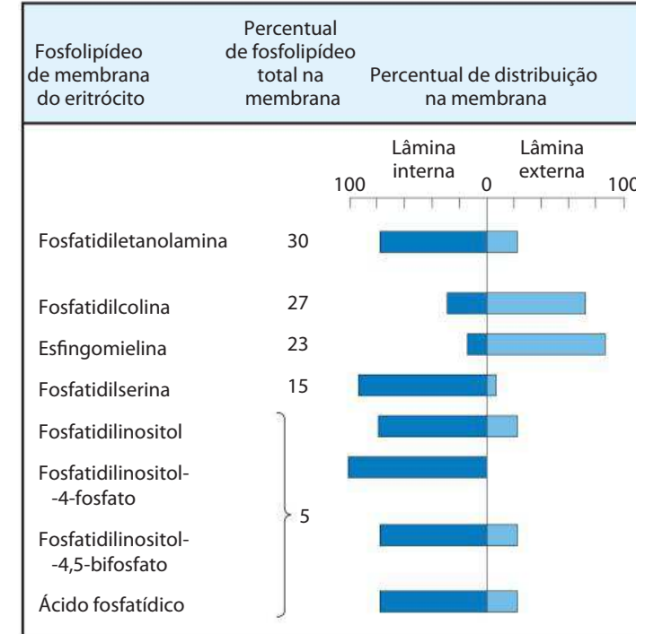
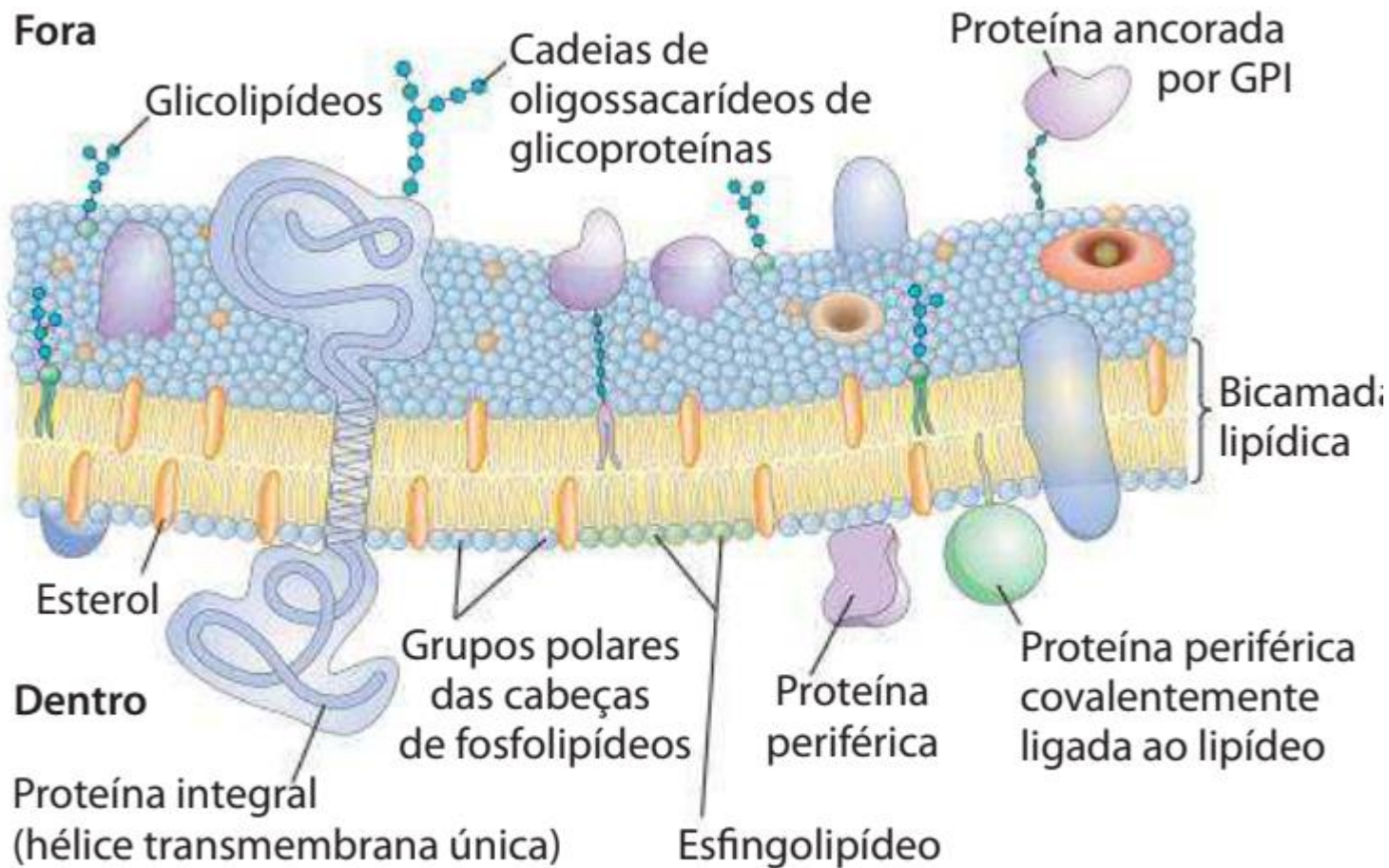
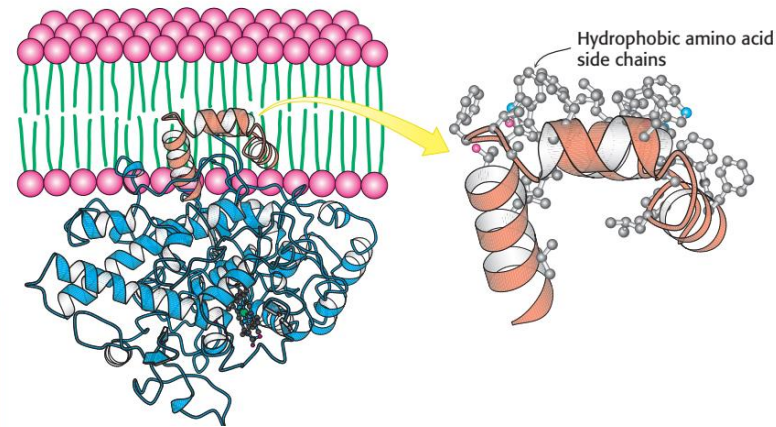
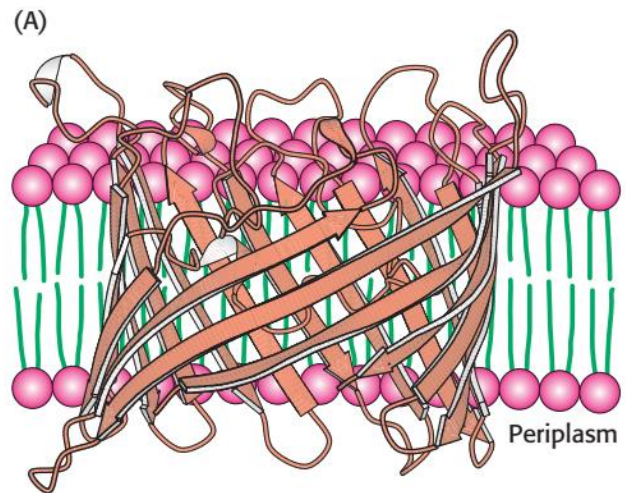
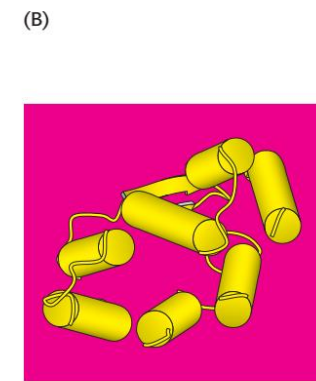
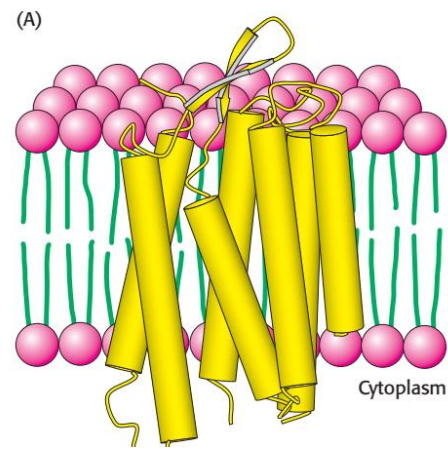
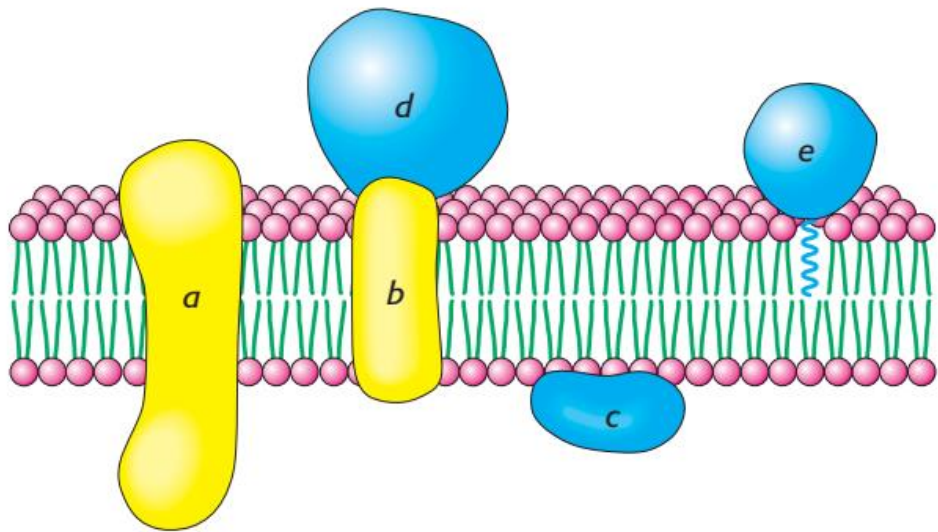


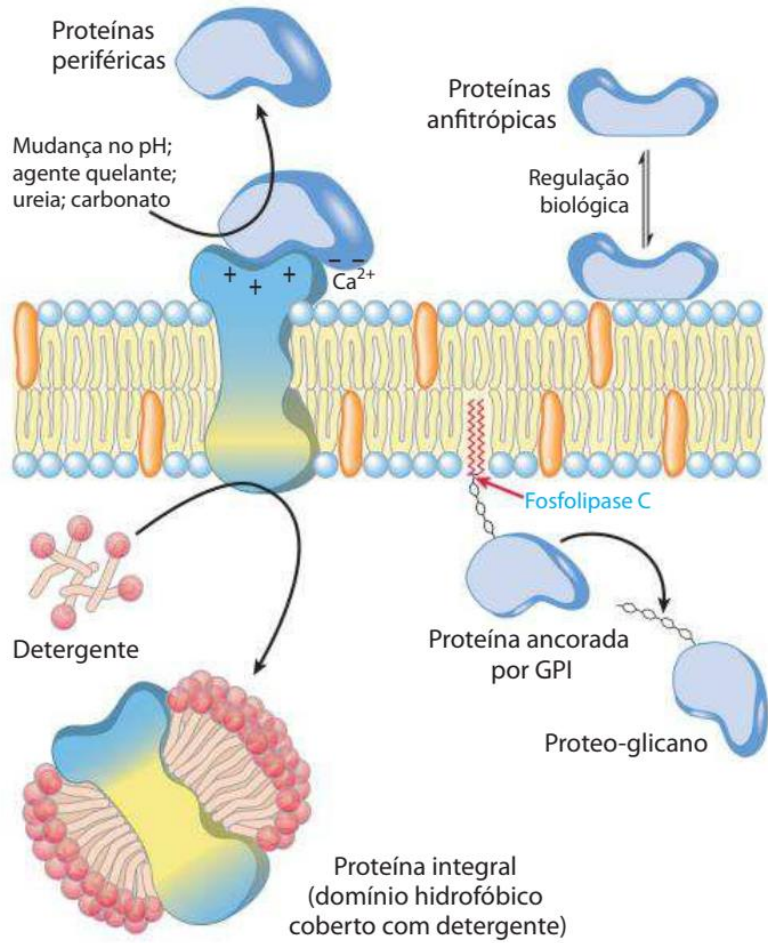
Figure 12.35 Cell membranes of prokaryotes. A schematic view of the membrane of bacterial cells surrounded by (A) two membranes or (B) one membrane.



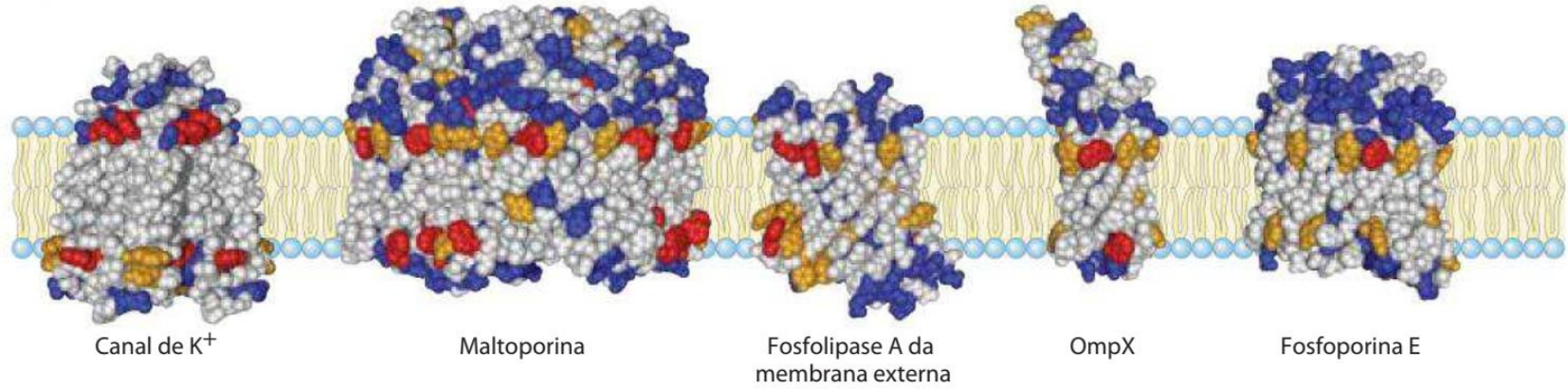
A membrana é assimétrica

FIGURA 11-3 Modelo do mosaico fluido para a estrutura da membrana plasmática. As cadeias acil no interior da membrana formam uma região hi-

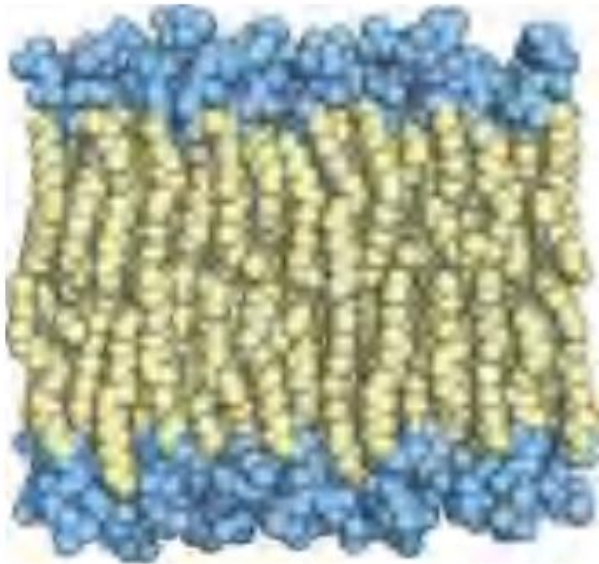




- Resíduos carregados
- Trp
- Tyr

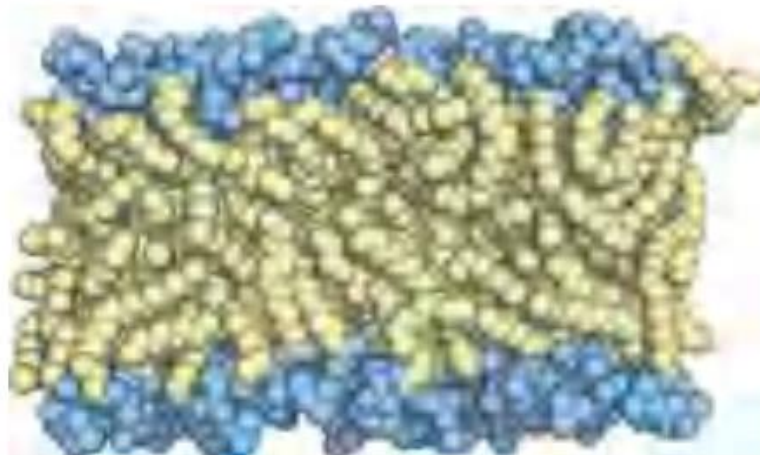


(a) Estado líquido ordenado L_o



↑ O calor produz movimento térmico
das cadeias laterais (transição
 $(L_o \rightarrow L_d)$).
↓

(b) Estado líquido desordenado L_d



Membrana de peixes de clima frio é mais rica em ácidos graxos insaturados para manter a fluidez.

Por isso salmão é rico em ácidos graxos ômega-3 (essencial para humanos).

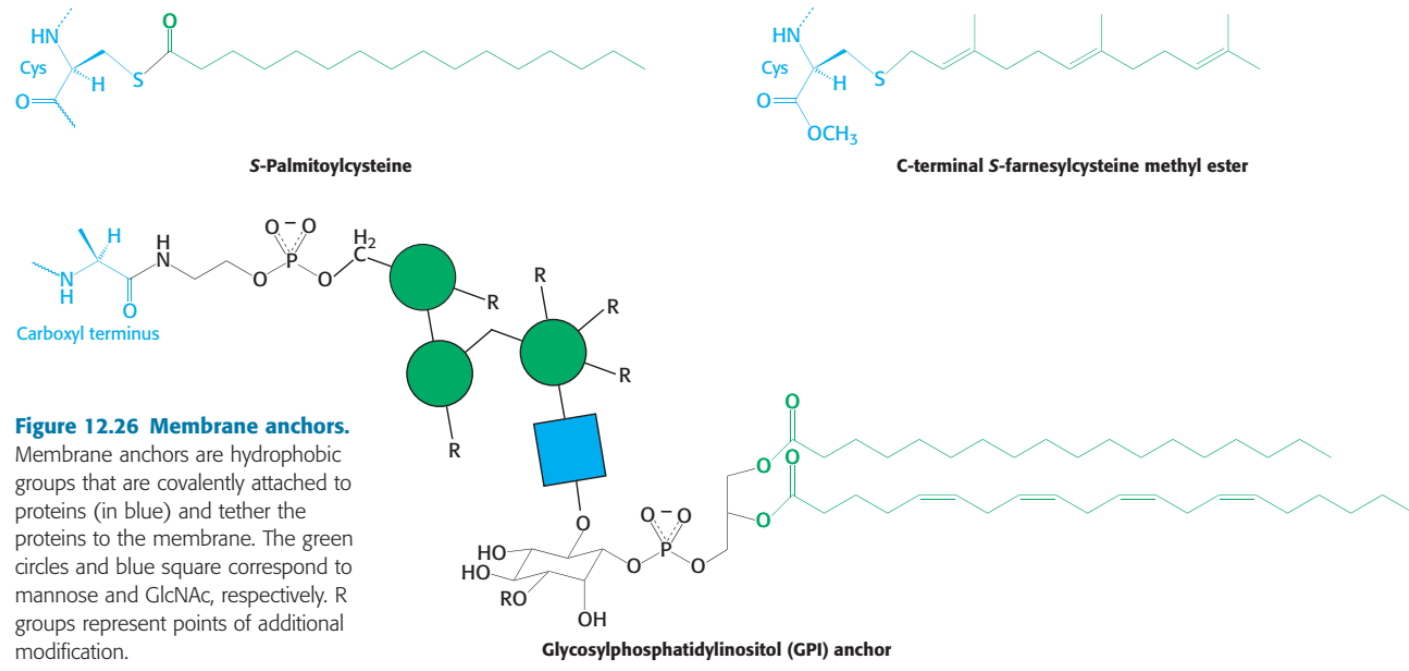
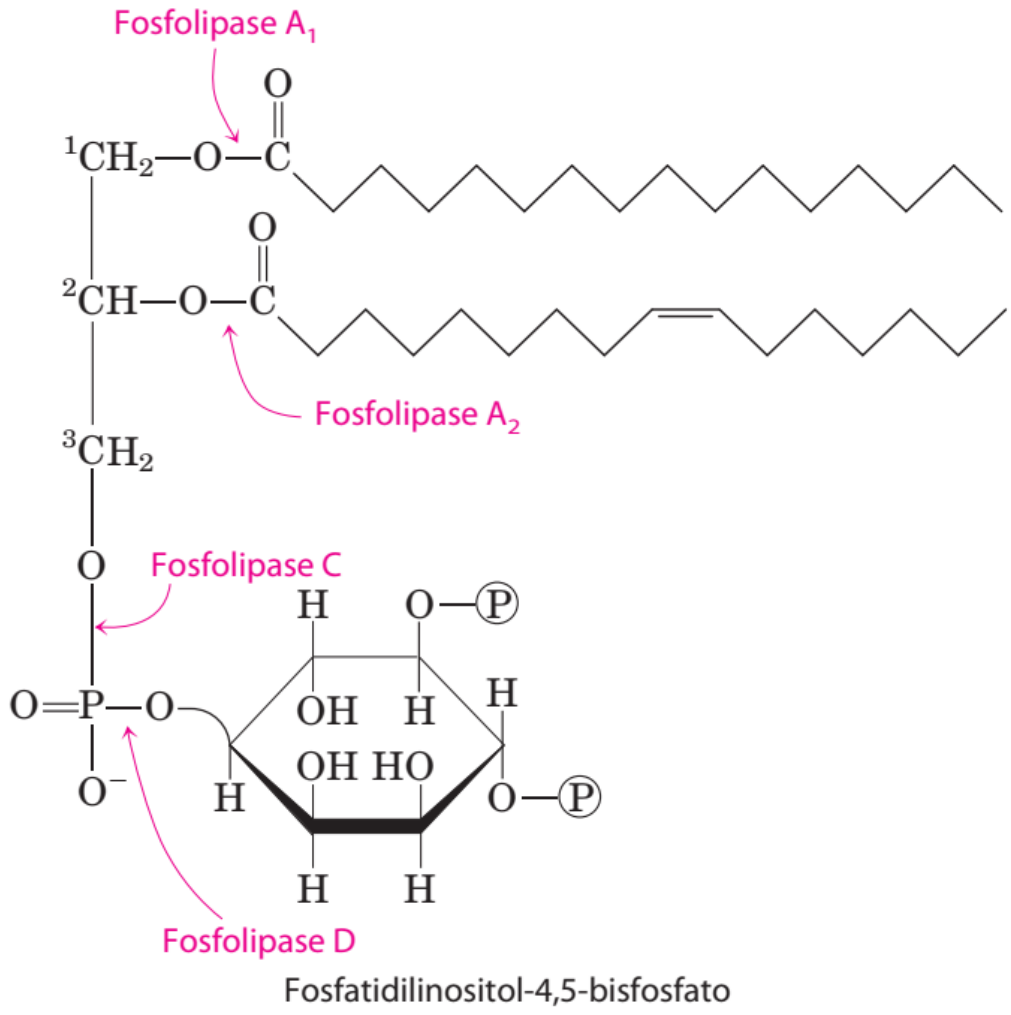


Figure 12.26 Membrane anchors. Membrane anchors are hydrophobic groups that are covalently attached to proteins (in blue) and tether the proteins to the membrane. The green circles and blue square correspond to mannose and GlcNAc, respectively. R groups represent points of additional modification.

Exemplos de interações na membrana

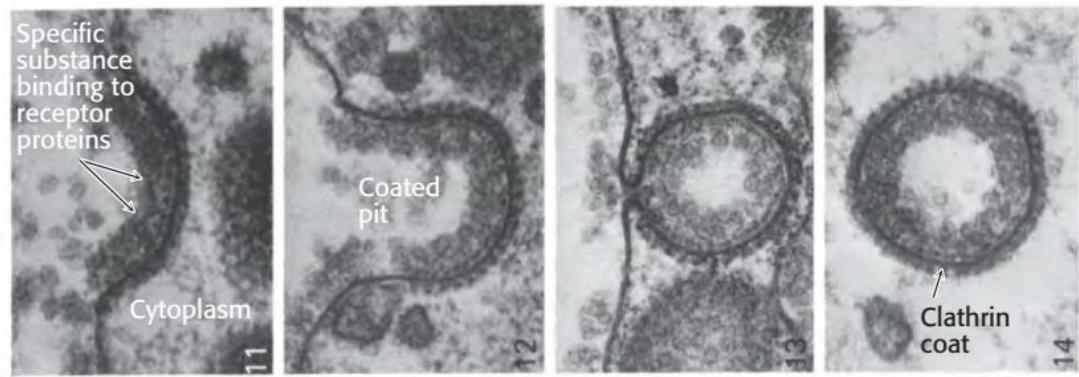
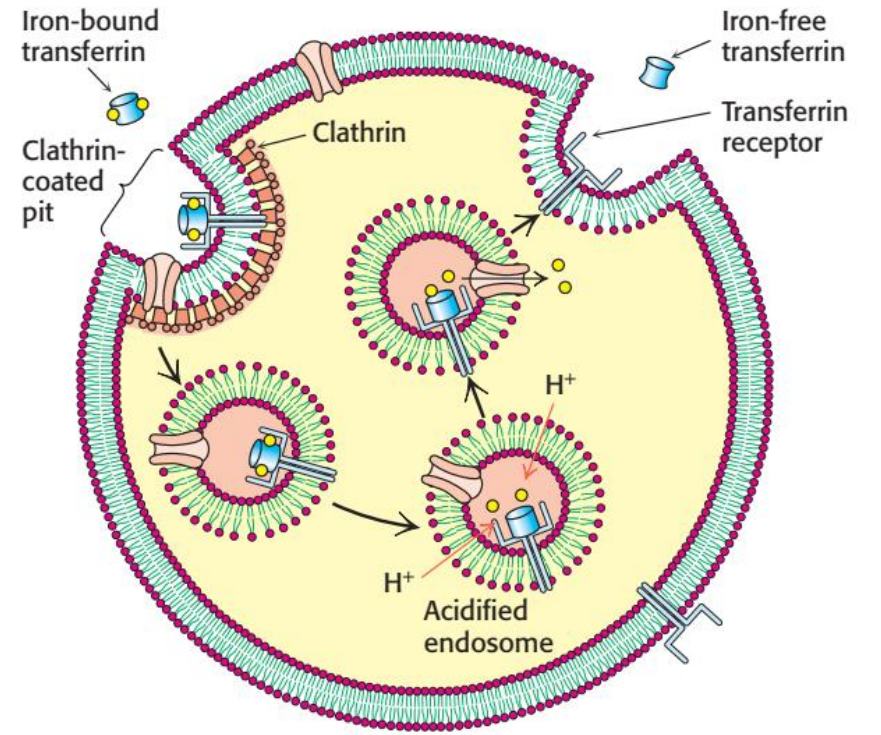
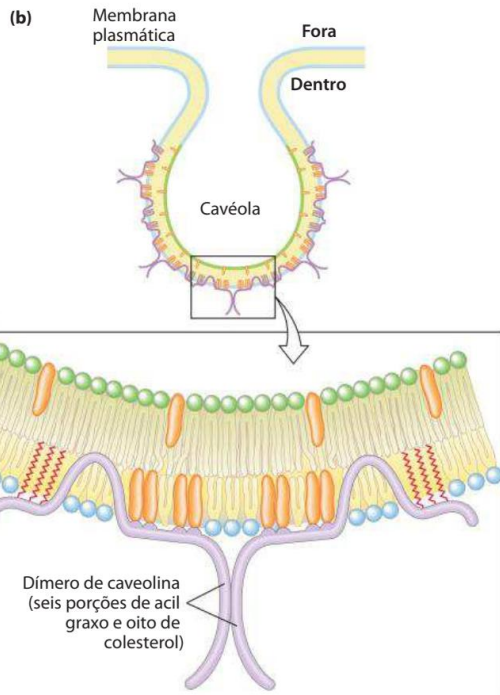


Figure 12.37 Vesicle formation by receptor-mediated endocytosis. Receptor binding on the surface of the cell induces the membrane to invaginate, with the assistance of clathrin. The process results in the formation of a vesicle. [Sci. 39:266, 1979.]



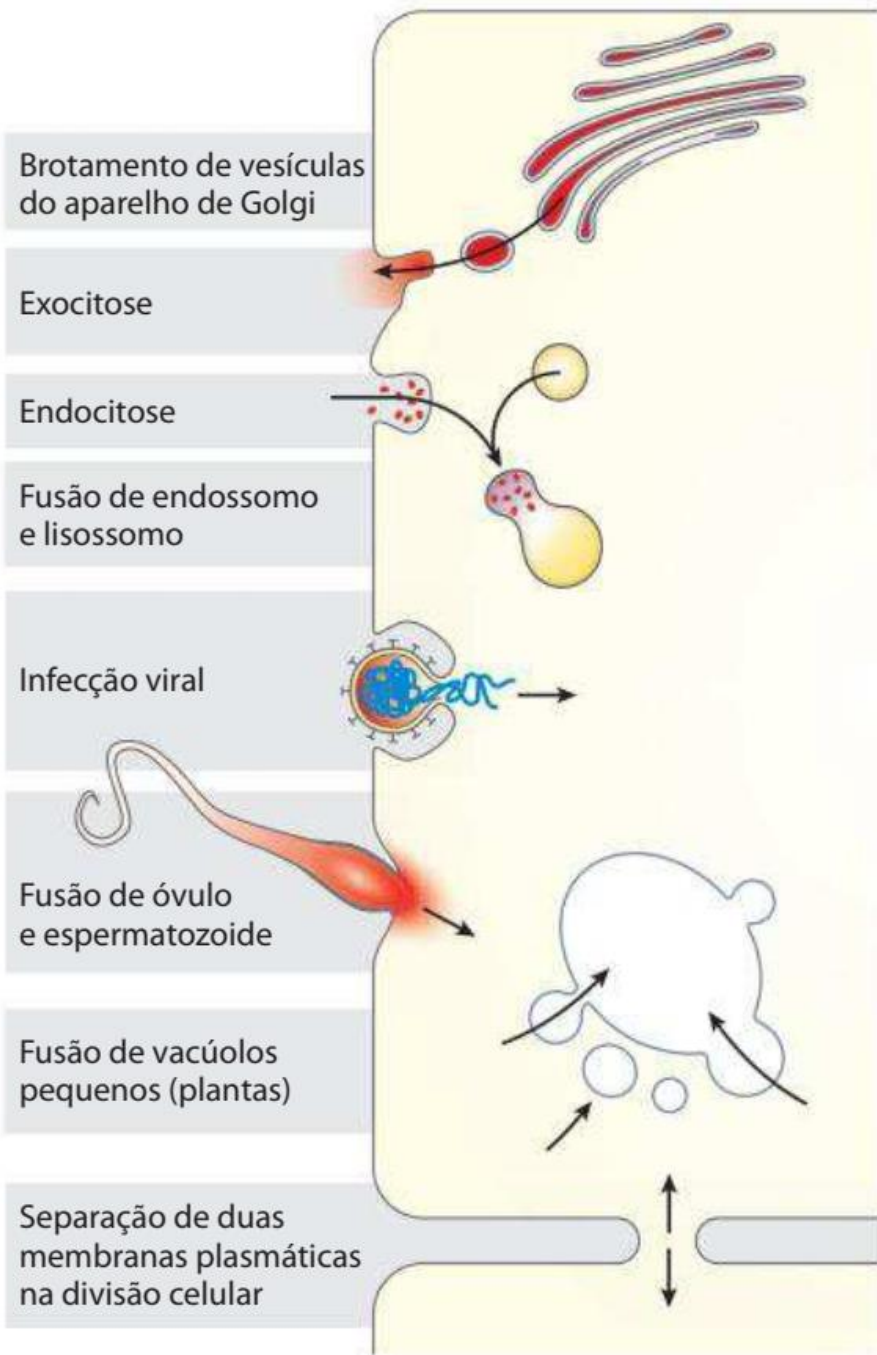


Figure 12.38 Neurotransmitter release.

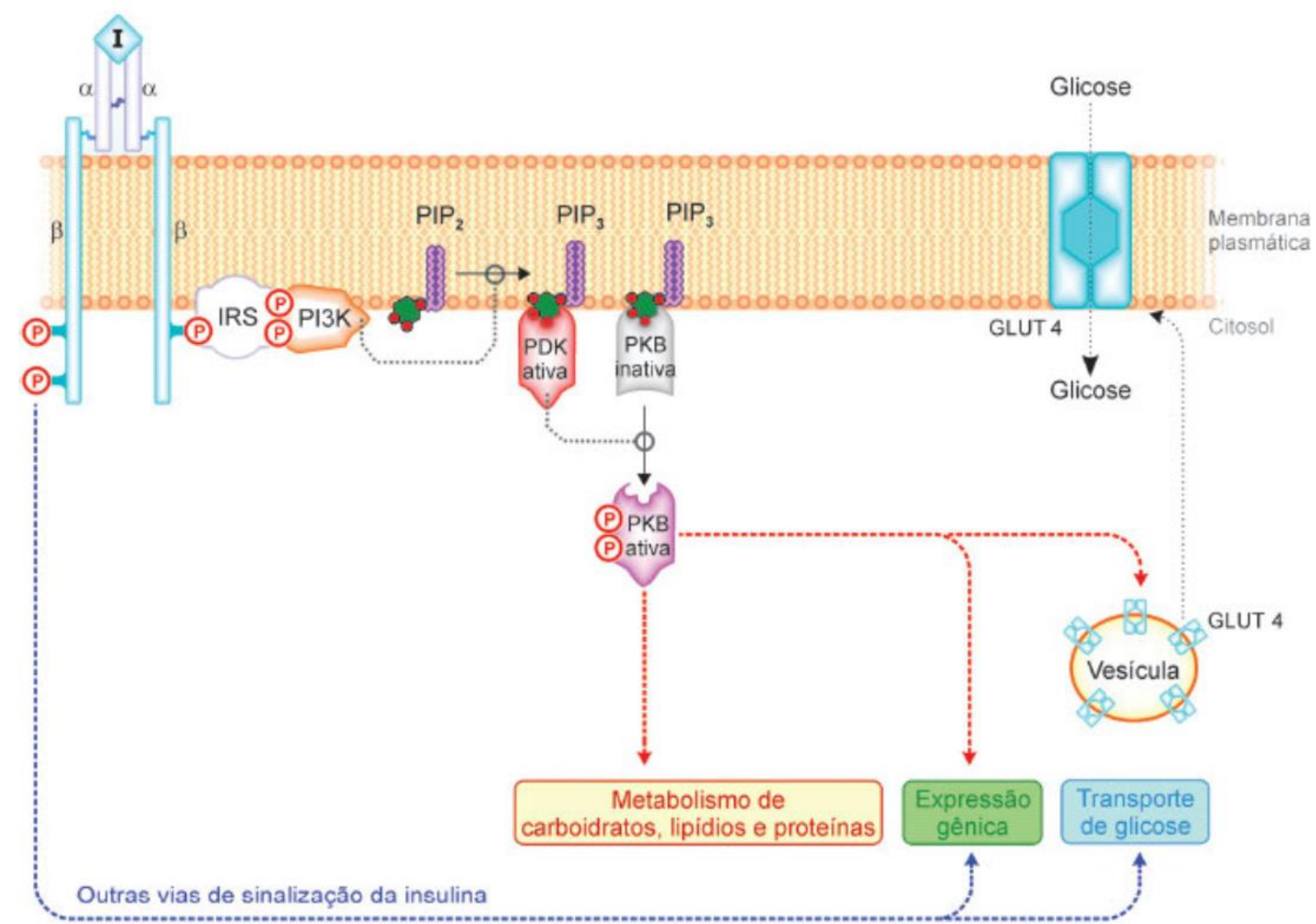


Figura 19.12 Via de transdução de sinal da fosfatidilinositol 3-quinase (PI3K). Na presença de insulina, o receptor é estimulado e adiciona grupos fosfato (P) a resíduos de tirosina de suas subunidades β. A proteína adaptadora IRS liga-se a estes resíduos e é fosforilada pelo receptor. Uma vez nesta forma, IRS associa-se a PI3K, que se torna ativa e converte PIP₂ em PIP₃. Duas proteínas quinases citosólicas ancoram-se nas moléculas de PIP₃: PDK e PKB. A união a PIP₃ aproxima as quinases e estimula PDK, que fosforila PKB, ativando-a. PKB, então, passa a atuar sobre os diversos processos celulares controlados por insulina: o metabolismo de carboidratos, lipídios e proteínas, a expressão gênica e o transporte de glicose.