

Unidad Nº 6: LÍPIDOS

CLASIFICACIÓN

❖ **LIPIDOS SAPONIFICABLES** (poseen en su composición ác. grasos)

SIMPLES (sólo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno)

- Acilgliceroles
- Ceras

COMPLEJOS (también contienen otros elementos como nitrógeno, fósforo, azufre u otra biomolécula como un glúcido)

- Fosfolípidos
- Glicolípidos
- Lipoproteínas

❖ **LIPIDOS INSAPONIFICABLES** (no poseen en su composición ác. grasos)

ASOCIADOS A LÍPIDOS

- Terpenos
- Esteroles

ACIDOS GRASOS

Biomolécula orgánica de naturaleza lipídica formada por una larga cadena hidrocarbonada lineal, de número par de átomos de carbono, en cuyo extremo hay un grupo **carboxilo**.

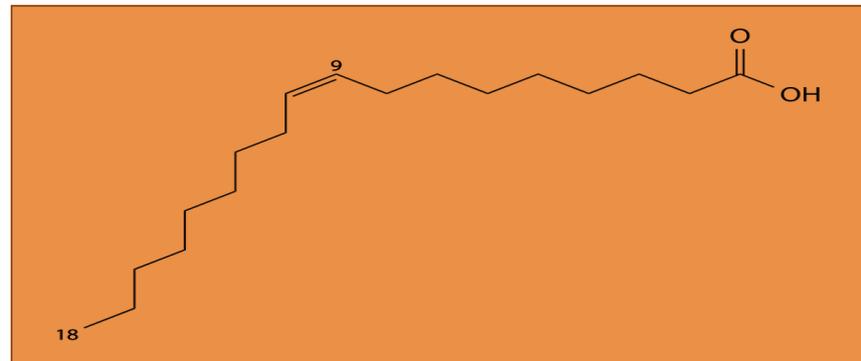
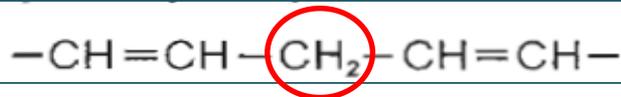
- **Saturados:** la cadena hidrocarbonada repleta de hidrógenos, por lo que todos los enlaces entre sus átomos de carbono son simples, sin ningún doble enlace, lo que se traduce en una estructura rectilínea de la molécula.

Son sólidos a temperatura ambiente.



- **Insaturados:** poseen uno o varios (hasta 6) dobles enlaces entre los átomos de carbono.

Los dobles enlaces están generalmente separados por un grupo metileno (-CH₂-).



Nomenclatura

El nombre sistemático se forma agregando el sufijo **oico** al del hidrocarburo del cual derivan.

Ácido metano oico	<i>Ácido fórmico</i>	Procede de la destilación destructiva de hormigas (fórmica es hormiga en latín)
Ácido etano oico	<i>Ácido acético</i>	Vinagre (acetum es vinagre en latín)
Ácido propano oico	<i>Ácido propiónico</i>	Producción de lácteos (pion es grasa en griego)
Ácido butano oico	<i>Ácido butírico</i>	Mantequilla (butyrum , mantequilla en latín)
Ácido pentano oico	<i>Ácido valérico</i>	Raíz de valeriana

Nomenclatura abreviada:

consiste en una **C**, seguida de dos números, separados por dos puntos.

[**C18:1** que indica que el ácido graso consiste de una cadena de 18 carbonos y un enlace doble].

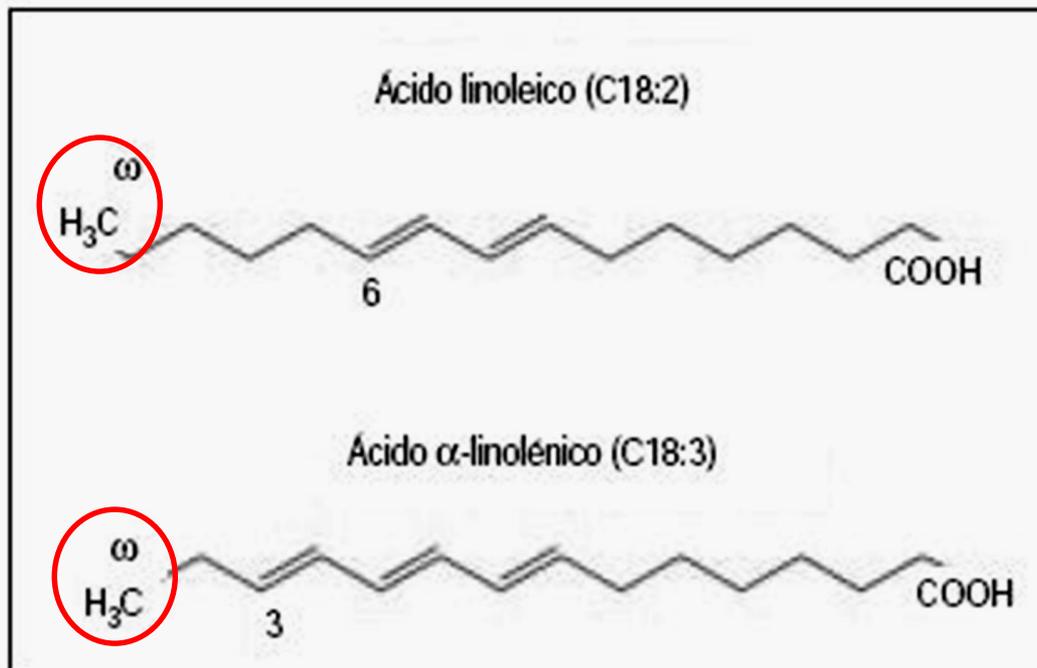
Además se debe indicar la ubicación de los dobles enlaces entre paréntesis [**C18:1(9)** que indica que el doble enlace está entre el C9 y 10].

Se puede utilizar el símbolo delta (Δ) para indicar más de un doble enlace [**C18:3 Δ 9,12,15**].

La nomenclatura de los ácidos grasos usa también el alfabeto griego ($\alpha, \beta, \gamma, \dots, \omega$) para identificar la posición de los enlaces dobles.

El carbono del grupo carboxilo es el número uno, y el carbono "alfa" es el carbono adyacente (el carbono número 2).

El carbono "omega" corresponde al último carbono en la cadena porque la letra omega es la última letra del alfabeto griego.



El ácido linoleico es un ácido graso omega-6 porque tiene un enlace doble a seis carbonos del carbono "omega".

Propiedades físicas

▪ Solubilidad

Grupo polar hidrófilo representado por la función carboxilo.

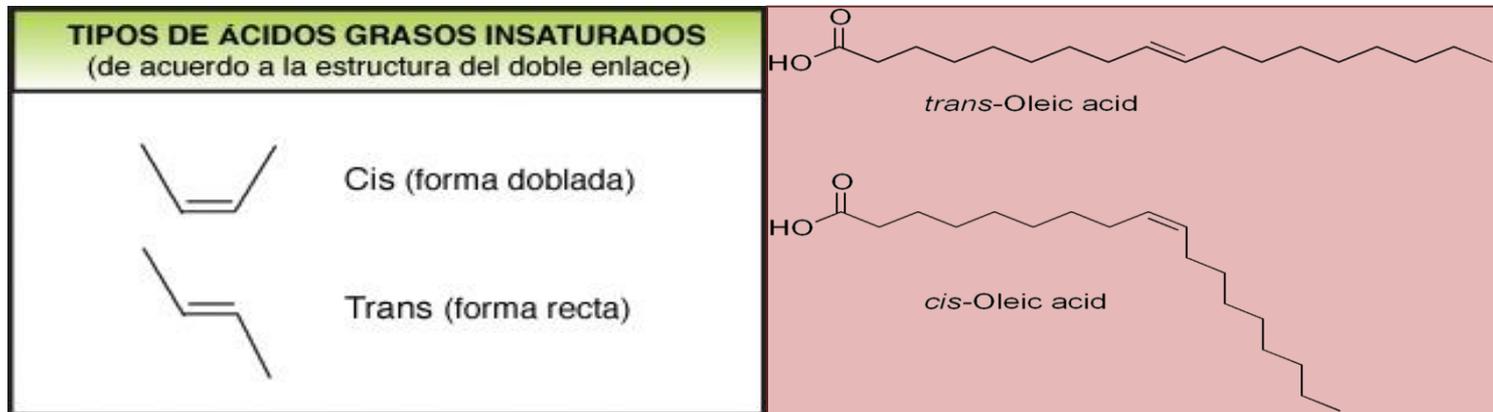
Grupo no polar hidrófobo constituido por la cadena carbonada.

La solubilidad disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada. Más de 6 carbonos = prácticamente insolubles en agua.

▪ Isomería geométrica

Acidos grasos saturados presentan una conformación lineal extendida, formando un *zigzag*, con ángulos de 109° entre dos enlaces sucesivos.

Acidos grasos insaturados son más rígidos, de acuerdo a la posición de los sustituyentes según el plano determinado por la doble ligadura se tienen isómeros cis-trans.



▪ Punto de fusión y ebullición

El punto de fusión aumenta con el largo de la cadena carbonada. Más de 8 carbonos son sólidos a 20°C.

La presencia de dobles enlaces va disminuyendo el punto de fusión.

El punto de ebullición aumenta con la longitud de la cadena carbonada.

Átomos de carbono (1)	Estructura	Denominación común	Punto de fusión (°C)
Ácidos grasos saturados			
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Ácido láurico	44,2
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Mirístico	53,9
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Palmitico	63,1
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Esteárico	69,6
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Araquídico	76,5
24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Lignogérico	86,0
Ácidos grasos insaturados			
16:1 ^{Δ9}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Palmitoleico	-0,5
18:1 ^{Δ9}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Oleico	13,4
18:2 ^{Δ9,12}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Linoleico	-5
18:3 ^{Δ9,12,15}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Linolénico	-11
20:4 ^{Δ5,8,11,14}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Araquidónico	-49,5

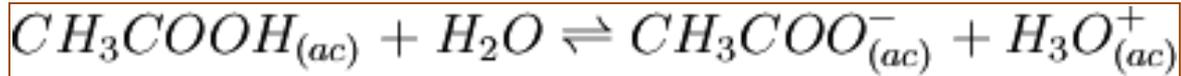
(1) Para los ácidos grasos insaturados, además del número de átomos de carbono, se expresa el número de dobles enlaces y su posición.

Propiedades químicas

Dependiente del grupo carboxilo

- **Carácter ácido**

Está dado por el grupo carboxilo, al aumentar el número de carbonos en la cadena se reduce su acidez.



- **Formación de sales (jabones)**

Se da al reemplazar el H del grupo carboxilo por un metal. Se designan agregando al nombre del ácido graso el sufijo “*ato*” y el metal correspondiente.

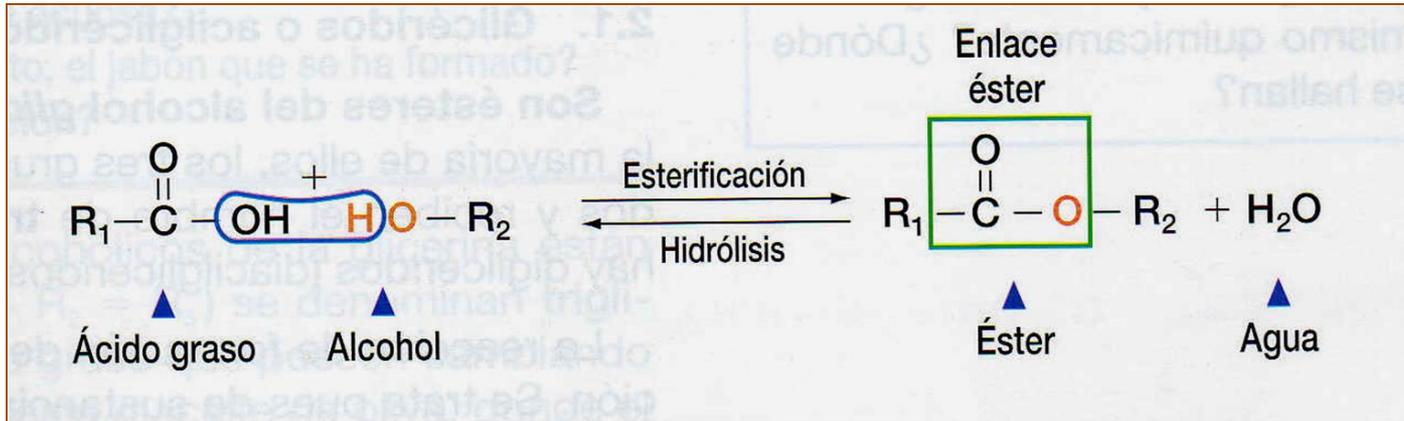


Los metales alcalinos (Na, K, etc) son solubles en agua y actúan como emulsionantes o detergentes.

Las sales formadas con elementos del Grupo II de la Tabla Periódica (Ca, Mg, Ba) o algún otro metal pesado, son insolubles en agua.

- **Formación de ésteres**

Los ácidos grasos reaccionan con **alcoholes** para formar ésteres.



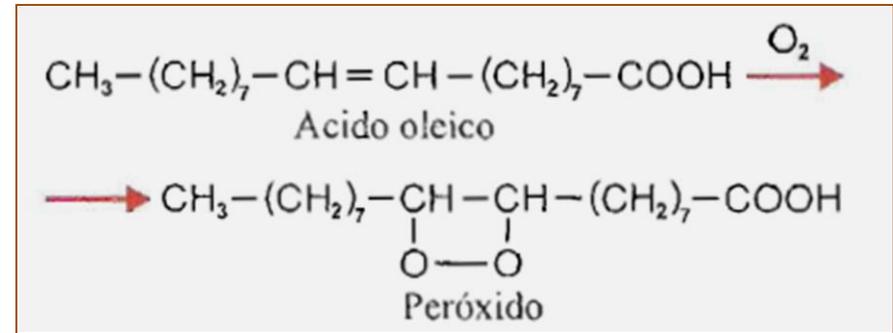
Propiedades químicas

Dependiente de la cadena carbonada

- **Oxidación**

Los ácidos grasos no saturados se oxidan más fácilmente.

Se forman peróxidos a la altura del doble enlace que puede producir posteriormente la ruptura de la cadena carbonada del ácido graso en dicho lugar.



- **Hidrogenación**

Dado que en la naturaleza son más abundantes los ácidos grasos insaturados, en la industria se obtienen ácidos grasos saturados mediante la hidrogenación en presencia de catalizadores (Pt, Ni, Pd).

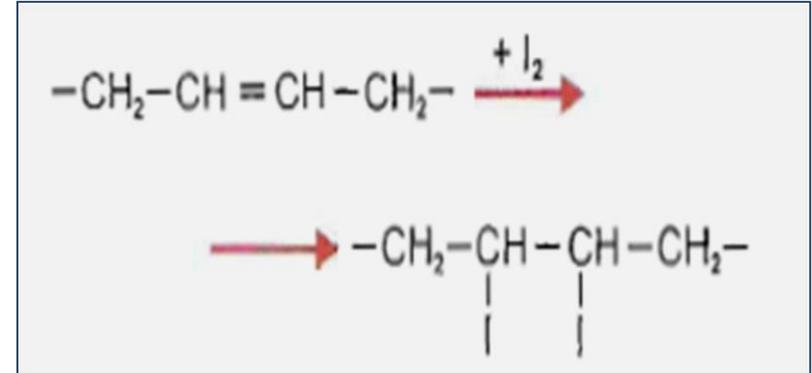


- **Halogenación**

Adición de halógenos (F, Cl, Br, I) al doble enlace.

Se utiliza para conocer el grado de insaturación de ácidos grasos, generalmente con Yodo.

(Número de Yodo: cantidad de gramos de yodo para halogenar 100 gramos de material lipídico).



LÍPIDOS SIMPLES

■ ACILGLICEROLES

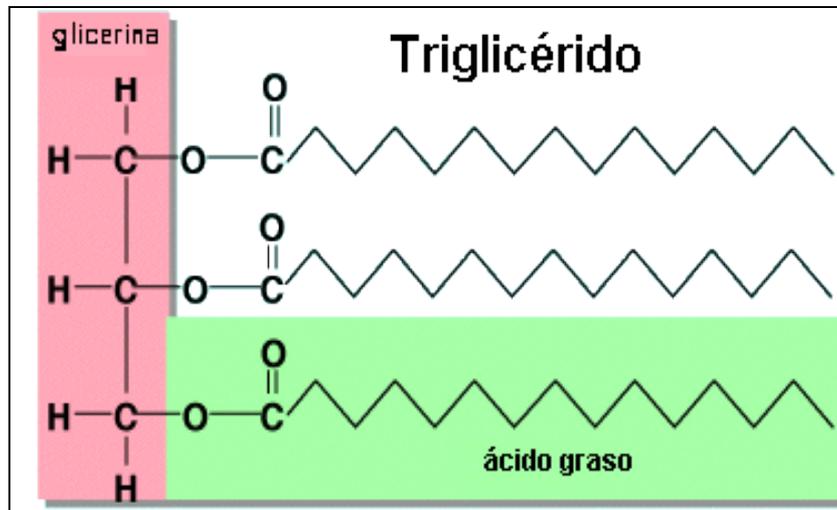
Se forman por la esterificación del **glicerol** con **ácidos grasos**.

Una molécula de glicerol puede reaccionar con hasta tres moléculas de ácidos grasos, puesto que tiene tres grupos hidroxilo.

- **Monoglicéridos**: Sólo existe un ácido graso unido a la molécula de glicerina.

- **Diacilglicéridos**: La molécula de glicerina se une a dos ácidos grasos.

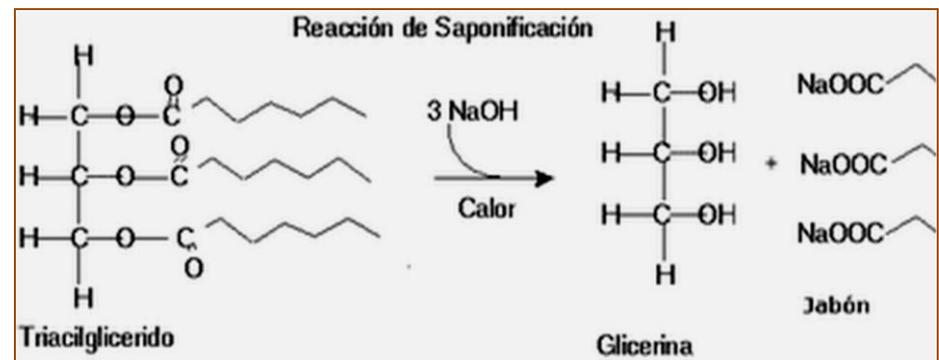
- **Triacilglicéridos**: Llamados comúnmente triglicéridos, puesto que la glicerina está unida a tres ácidos grasos; son los más importantes y extendidos de los tres.



Prácticamente insolubles en agua. Los mono y diacilgliceroles son más polares y tienen poder emulsionante.

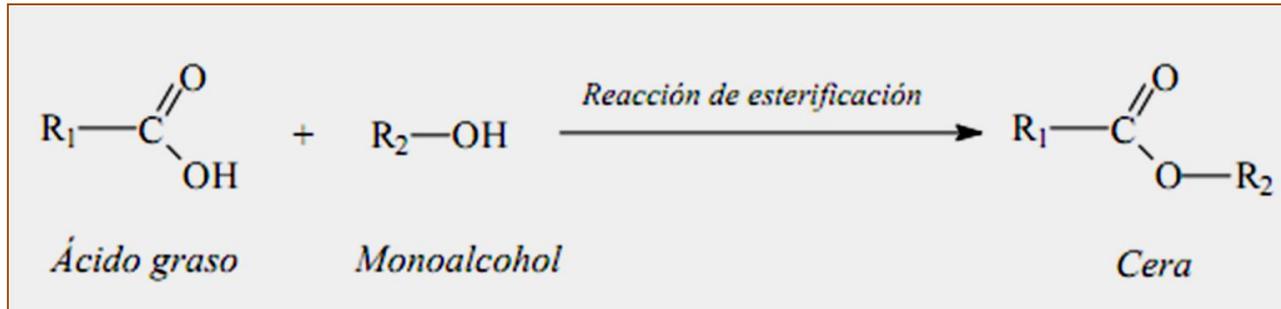
Sus propiedades físicas dependen del tipo de ácidos grasos esterificados.

Saponificación:



▪ CERAS

Son ésteres de **alcoholes monovalentes de cadena larga** y **ácidos grasos superiores**.



Son sólidas a temperatura ambiente e insolubles en agua.

Generalmente cumplen funciones de protección y lubricación.

En los animales las podemos encontrar en la superficie del cuerpo, piel, plumas, cutícula, etc.

En los vegetales, las ceras recubren en la epidermis de frutos, tallos, junto con la cutícula o la suberina, que evitan la pérdida de agua por evaporación.

Cera para patrones	Cera para procesado	Cera para impresiones
Cera para incrustaciones	Cera para encajonado	Ceras correctoras
Cera para colados	Cera para base de prótesis completas	Ceras de mordida
Cera para base de prótesis parciales	Ceras adhesivas: reparación de prótesis	

LIPIDOS COMPLEJOS

Además de **alcohol** y **ácidos grasos** presentes en lípidos simples, poseen **otros componentes**.

Fosfolípidos

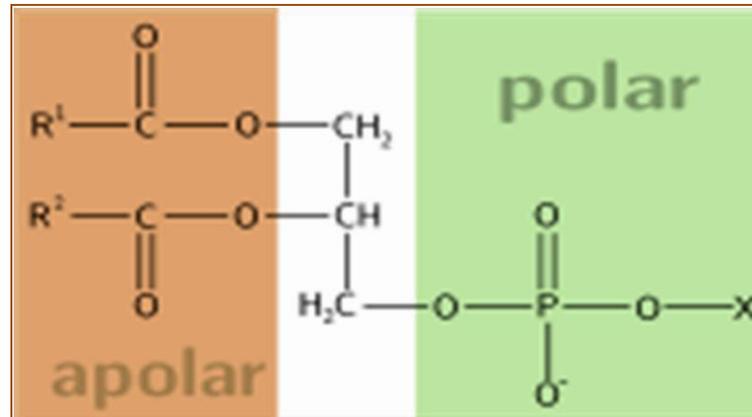
Constituídos por alcohol, ácidos grasos y **ácido ortofosfórico**.

- Si el alcohol es glicerol = glicerofosfolípidos.
- Si el alcohol es esfingosina = esfingofosfolípidos.

a) Glicerofosfolípidos

Son los fosfolípidos más abundantes, predominantemente en membranas celulares.

Derivan de ácidos fosfatídicos.



A su vez, al grupo fosfato se une un alcohol o un aminoalcohol.

Según el alcohol que se una al ácido fosfatídico, se tienen diferentes fosfoglicéridos:

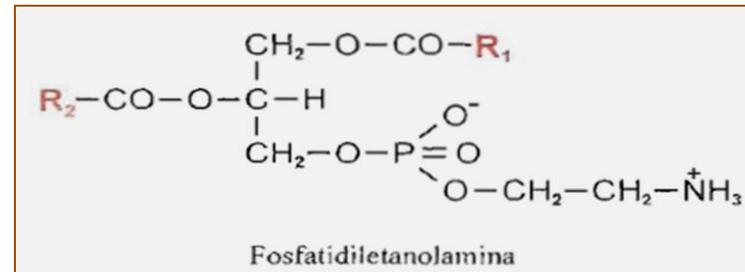
- **Fosfatidilcolina o lecitina.**

Posee el aminoalcohol colina.



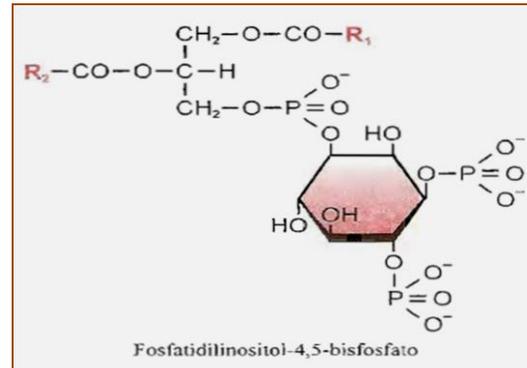
- **Fosfatidiletanolamina o cefalina.**

Posee el aminoalcohol etanolamina.



- **Fosfatidilserina.**

Posee el aminoalcohol serina.

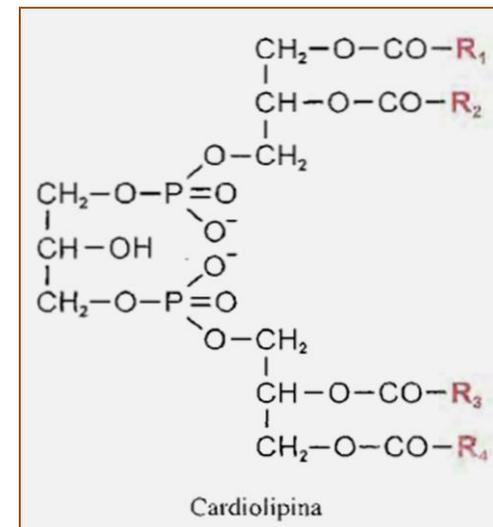


- **Fosfatidilglicerol.**

Posee el alcohol inositol.

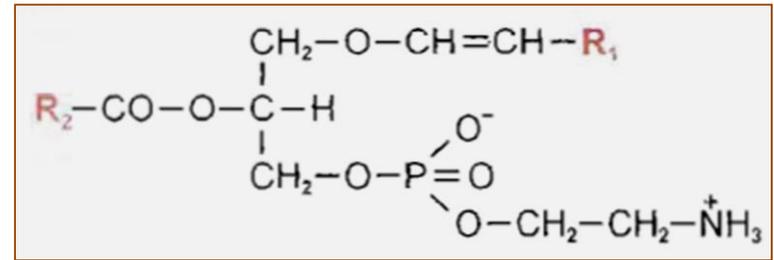
- **Fosfatidilglicerol.** Posee el alcohol glicerol.

Si el grupo OH esterifica otra molécula de ácido fosfatídico se origina el difosfatidilglicerol o cardiolipina (característico de las mitocondrias de las células musculares cardíacas).



Plasmalógenos

Son glicerofosfolípidos donde se ha reemplazado un ácido graso por un **aldehído graso en su forma enólica**.



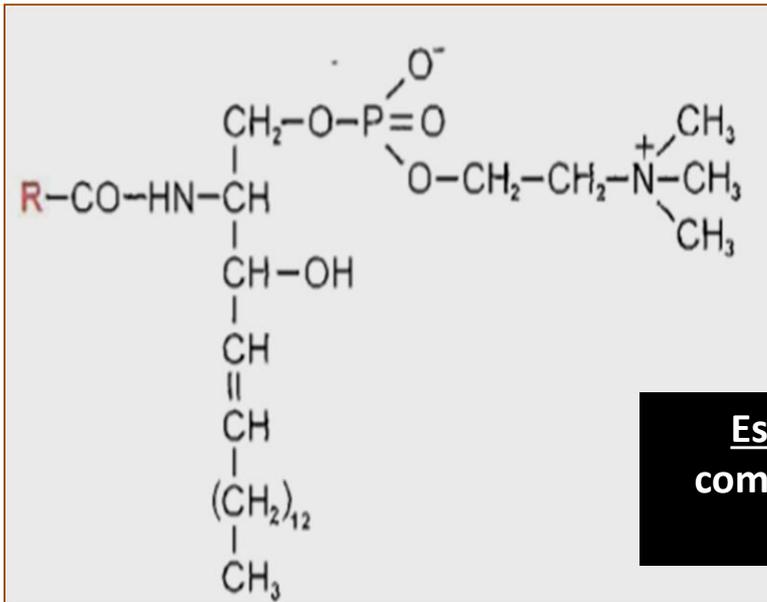
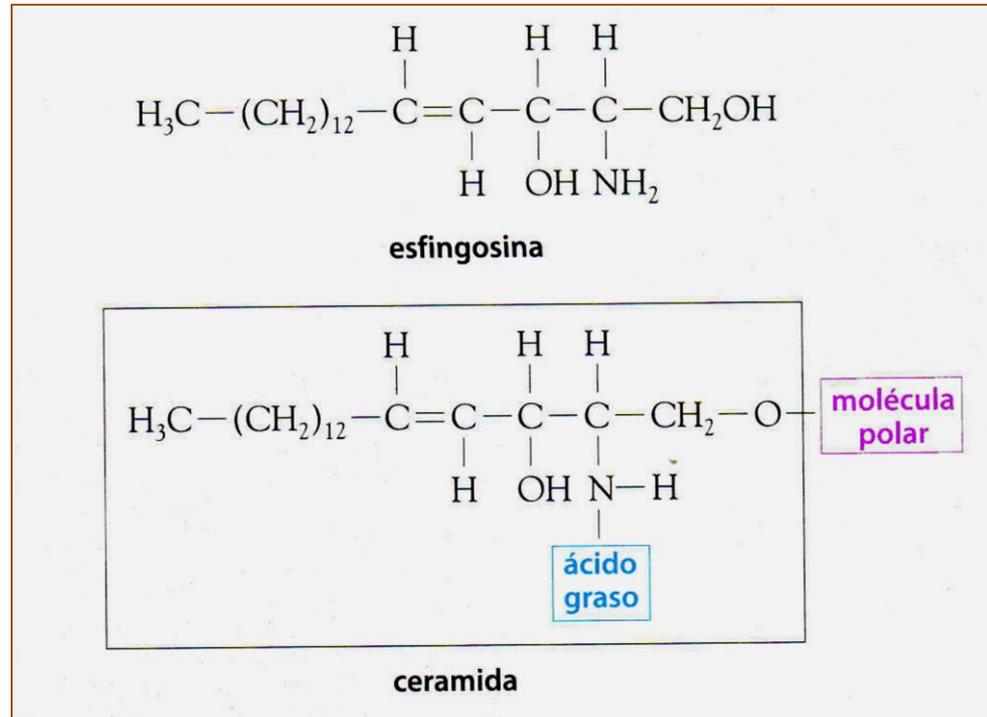
Los glicerofosfolípidos cumplen las siguientes funciones :

1. Componentes de las membranas celulares.
2. Intervienen en los procesos de la coagulación sanguínea.
3. Por su acentuada característica anfipática poseen efectos tensoactivos, participación en los procesos respiratorios al nivel de los alvéolos pulmonares, y también en el proceso digestivo de algunos lípidos.
4. Las fosfatidilcolinas y los fosfatidilinositoles son donadores de ácido araquidónico [20:4(5,8,11,14)] para la síntesis de prostaglandinas, tromboxanos, prostaciclina, leucotrienos y otros compuestos relacionados.
5. Dos compuestos formados a partir de un derivado del fosfatidilinositol, el diacilglicerol y el trifosfato de inositol (inositol 1,4,5 tri fosfato), actúan como segundos mensajeros de la acción hormonal.

b) Esfingofosfolípidos

El ácido graso se une al alcohol **esfingosina** por un enlace amida, formando la **ceramida**.

Luego se une el ácido fosfórico al C1 de la esfingosina y por último un aminoalcohol como los vistos en los glicofosfolípidos (ej: colina) se une al fosfato.



Esfingomiéline: importante componente de membranas de tejido nervioso.

Glicolípidos

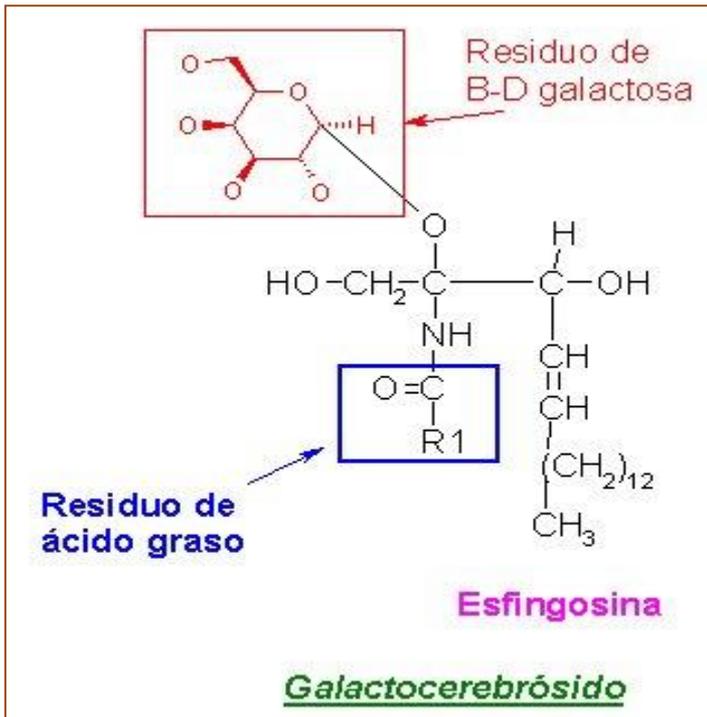
Poseen **carbohidratos** en su molécula.

Los más abundantes en animales superiores son glicoesfingolípidos.

a) Cerebrósidos

Son glicoesfingolípidos formados por **ceramida** y un **monosacárido**.

Generalmente el glúcido es galactosa: galactocerebrósido.



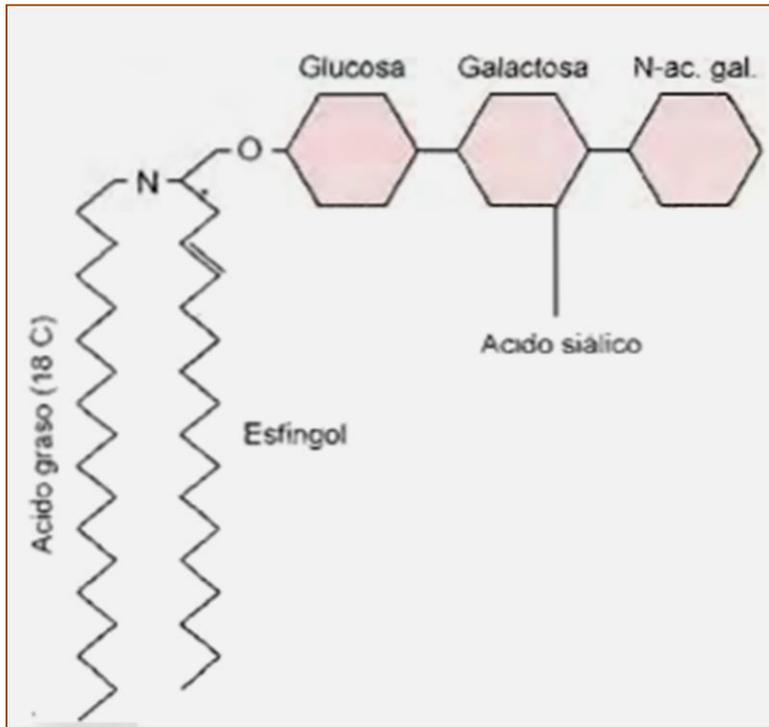
También en menor proporción existen los glucocerebrósidos, con glucosa unida a ceramida en lugar de galactosa.

Mientras que los galactosilcerebrósidos son encontrados de manera característica en las membranas plasmáticas de las células del tejido nervioso, los glucosilcerebrósidos son encontrados solamente en células de tejidos no nerviosos.

b) Gangliósidos

Son de estructura similar a los cerebrósidos, pero la porción glucídica es de mayor complejidad.

A la **ceramida** se une un **oligosacárido** de varias hexosas y 1 a 3 restos de **ácido siálico**.



Los gangliósidos constituyen el 6% de los lípidos de membrana de la materia gris del cerebro humano y se hallan en menor cantidad en las membranas de la mayoría de los tejidos animales no nerviosos.

Se presentan en la zona externa de la membrana y sirven para reconocer las células, por lo tanto se les considera receptores de membrana.

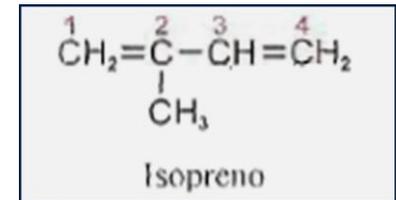
LIPIDOS ASOCIADOS

o DERIVADOS

Son lípidos insaponificables, no contienen ácidos grasos.

A. Terpenos

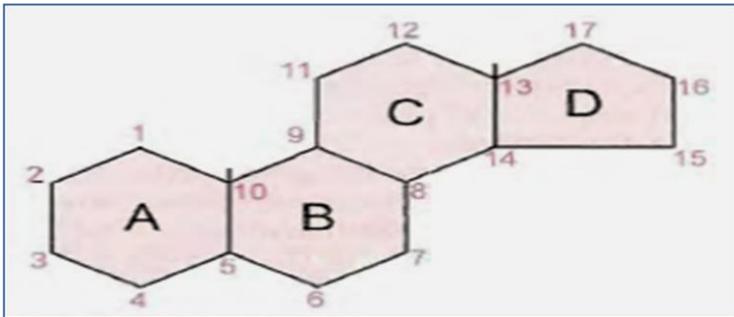
Se forman por la unión de moléculas de **isopreno**. Las estructuras que se originan pueden ser lineales o cíclicas.



Nombre	Nº de isoprenos	Función	Ejemplo
Monoterpenos	2	Aromas y esencias plantas	Geraniol, mentol
Sesquiterpenos	3	Intermediario en la síntesis del colesterol	Farnesol
Diterpenos	4	Forman pigmentos y vitaminas	Fitol (clorofila), vitamina A, E, K
Triterpenos	6	Intermediario en la síntesis del colesterol	Escualeno :origina todos esteroides
Tetraterpenos	8	Pigmentos vegetales	Carotenos y xantofilas
Politerpenos	n	Aislantes	Látex, caucho

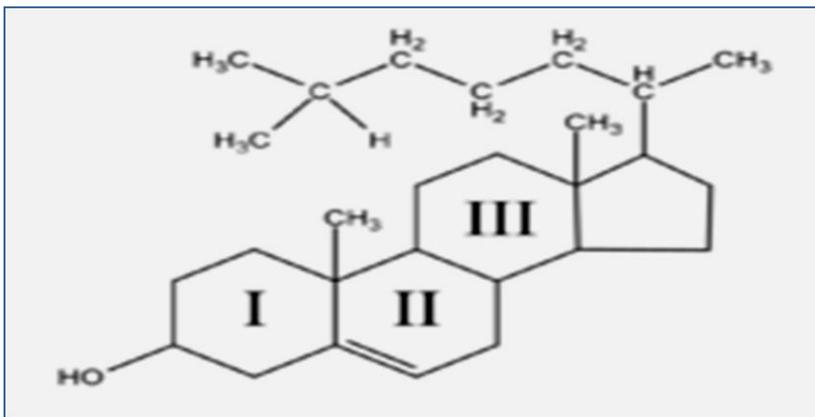
B. Esteroles

Son derivados del **ciclopentanoperhidrofenantreno**, una molécula de 17 carbonos formada por tres anillos hexagonales y uno pentagonal.

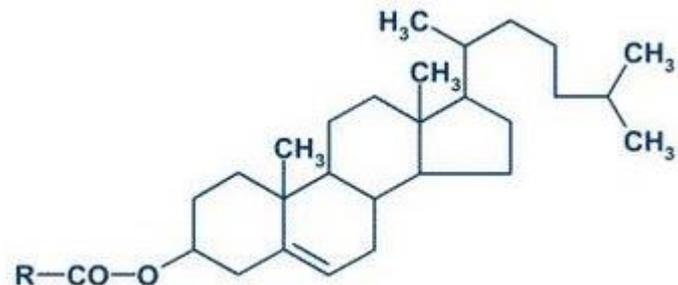


Los anillos se designan con letras y los carbonos se numeran como se indica en la figura.

En los esteroides, se añade una cadena lateral de 8 o más átomos de carbono en el carbono 17 y un grupo alcohol o hidroxilo (-OH) en el carbono 3 y grupos metilo (-CH₃) en las posiciones 10 y 13.



Los esteroides existen como alcoholes libres o como ésteres de ácidos grasos de cadena larga.



El esteroide más importante en tejidos animales es el **colesterol**.

Sólido de color blanco, insoluble en agua, muy soluble en cloroformo, benceno, etc.

Funciones

- Estructural: el colesterol es un componente muy importante de las membranas plasmáticas de los animales (en general, no existe en los vegetales), regulando en particular la fluidez.
- Precursor de la vitamina D: esencial en el metabolismo del calcio.
- Precursor de las hormonas sexuales: progesterona, estrógenos y testosterona.
- Precursor de las hormonas corticoesteroidales: cortisol y aldosterona.
- Precursor de las sales biliares: esenciales en la absorción de algunos nutrientes lipídicos y vía principal para la excreción de colesterol corporal.

