Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular

Disciplina de Introdução a Bioquímica

- 1. Introdução
- 2. Lipídeos de Armazenamento
 - 2.1. Ácidos Graxos
 - Nomenclatura Simplificada
 - Solubilidade e Ponto de Fusão
 - 2.2. Triacilgliceróis
 - Vantagens dos Triacilgliceróis como moléculas armazenadoras de energia
 - Hidrólise dos Triacilgliceróis
 - 2.3. Ceras
- 3. Lipídeos Estruturais nas Membranas
 - 3.1. Glicerofosfolipídeos
 - Plasmalogênios
 - 3.2. Esfingolipídeos
 - 3.3. Esteróides
 - 3.4. Agregação de Moléculas de Lipídeos Anfipáticas
- 4. Exemplos de Lipídeos com Atividade Biológica Específica

LIPÍDEOS

1. Introdução

Lipídeos Biológicos é um grupo de compostos quimicamente diversos que tem como característica comum e de definição a sua insolubilidade em água.

Diversas funções biológicas

2. Lipídeos de Armazenamento

As gorduras e os óleos utilizados quase que universalmente como forma de armazenamento de energia nos organismos vivos são derivados dos Ácidos Graxos.

2.1. Ácidos Graxos

- Ácidos Carboxílicos com cadeias hidrocarbônicas de 4 a 36 átomos de carbono;
- Baixo Nível de Oxidação →→→ Compostos Altamente Reduzidos
- São observadas 3 formas:
 - o Completamente saturados e não-ramificados
 - Uma ou mais duplas ligações
 - Anéis de 3 carbonos ou grupos hidroxila

Nomenclatura Simplificada dos Ácidos Graxos

 $16:0 \rightarrow \text{Acido palmítico (16 carbonos, saturado)}$

 $18:1(\Delta^9) \rightarrow \text{Ácido Oléico (18 carbonos, 1 ligação dupla no carbono 9)}$

 $18:3(\Delta^{9,12,15}) \rightarrow$ Ácido linolênico (18 carbonos, 3 ligações duplas: C9, C12, C15)

- Posição Regular das Ligações duplas Entre o C9 e o C10 e entre C12 e C15;
- Ligações quase nunca conjugadas (sempre separadas por um grupo metileno)
- Ligações duplas são normalmente na configuração cis;

Solubilidade e Ponto de Fusão

 As propriedades físicas dos Ác. Graxos são em grande parte determinada pelo comprimento e grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica;

- Solubilidade dos Ácidos Graxos
- Influência da insaturação da Cadeia Hidrocarbônica no Ponto de Fusão

Ácidos Graxos Saturados	Sólidos a temperatura ambiente
Ácidos Graxos Insaturados 📥	Líquidos a Temperatura ambiente

2.2. Triacilgliceróis

- São compostos de 3 ácidos graxos, cada um em uma ligação éster com uma única molécula de Glicerol;
- Podem ser simples ou mistos;
- As hidroxilas polares do glicerol e os carboxilatos polares dos ácidos graxos estão ligados na ligação éster;
- Moléculas Hidrofóbicas, não-polares, essencialmente insolúveis em água;

Vantagens dos Triacilgliceróis como moléculas armazenadoras de energia

- Os átomos de carbono dos ácidos graxos são muito reduzidos do que os átomos de açúcar e a oxidação dos triacilgliceróis rende muito mais energia do que a dos carboidratos;
- Como estas moléculas são hidrofóbicas e, portanto não hidratadas, os organismos que utilizam gordura como energia não necessitam de peso extra de água de hidratação.

Hidrólise dos Triacilgliceróis

- As ligações éster destas moléculas são susceptíveis a hidrólise tanto por ácido como por bases;
- O aquecimento de gorduras animais com NaOH e KOH produzem glicerol e sais de K⁺ e Na⁺ →→→ Sabão
- Hidrólise por Enzimas do tipo Lipases.

2.3. Ceras

- Ésteres de longa cadeia (14 a 36 C) de ácidos graxos saturados ou insaturados com álcoois de longa cadeia (16 a 30 C);
- Altos pontos de fusão;
- Propriedade de Impermeabilização;
- Nos organismos que constituem o plâncton, é a forma principal de armazenamento de energia metabólica.

3. Lipídeos Estruturais nas Membranas

- Principais constituintes das membranas biológicas
- Moléculas anfipáticas → Formação da Bicamada da Membrana



3.1. Glicerofosfolipídeos

Definição:

- Dois ácidos graxos ligados em ligações éster no C1 e no C2 da molécula de Glicerol;
- Uma molécula de álcool altamente polar é anexada no C3 da molécula de Glicerol através de uma ligação fosfodiéster;
- Todos os glicerofosfolipídeos são derivados do Ácido Fosfatídico;
- São nomeados de acordo com o seu grupo cabeça polar;
- Todos têm carga negativa em pH 7,0. A molécula de álcool também pode contribuir para um ou mais cargas no pH 7,0.

Plasmalogênios

- Ligação Éter ao invés de uma ligação éster no C1 ou C2 da molécula de Glicerol;
- Importância e ocorrência
- Fator de Ativação de Plaquetas

3.2. Esfingolipídeos

- Segunda maior classe de lipídeos de membrana;
- Também possuem uma "cabeça" polar e duas "caudas" não-polares;
- Os grupos acima não estão ligados numa molécula de glicerol, e sim a uma molécula do amino-álcool de longa cadeia Esfingosina ou algum de seus derivados;
- Todos são derivados da Ceramida
- São divididos em 3 subclasses:

Esfingomielinas

Fosfocolina ou fosfoetanolamina como o grupo cabeça polar. São fosfolipídeos.

Glicolipídeos Neutros

Um ou mais açucares como o grupo cabeça polar. Cerebrosídeos e Globosídeos.

Gangliosídeos

- Esfingolipídeos mais complexos. Têm grupos cabeças constituídos de várias unidades de açucares
- Importância dos Esfingolipídeos como Reconhecimento Biológico
- Fosfolipases Específicas.

3.3. Esteróides

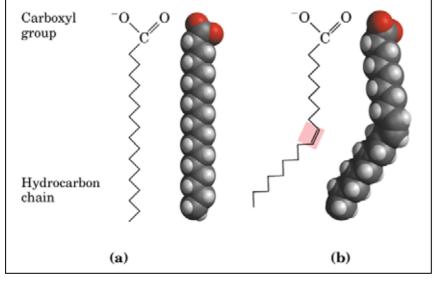
- Lipídeos estruturais presentes nas membranas da maioria das células eucariótica.
- Formado por um núcleo esteróide consistindo de 4 anéis fusionados, 3 com 6 átomos de carbono, 1 com 5 carbonos.
- Este núcleo é quase plano e relativamente rígido
- Precursores de uma grande variedade de produtos com atividade biológica específica.

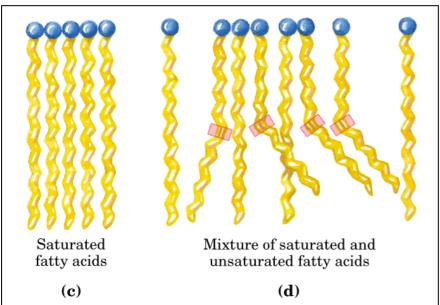
3.4. Agregação de Moléculas de Lipídeos Anfipáticas

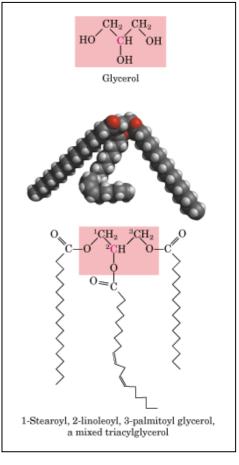
Formação de micelas, bicamadas e lipossomos

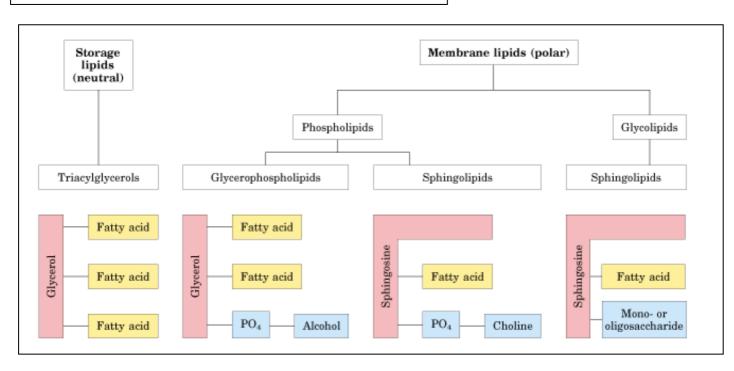
4. Exemplos de Lipídeos com Atividade Biológica Específica

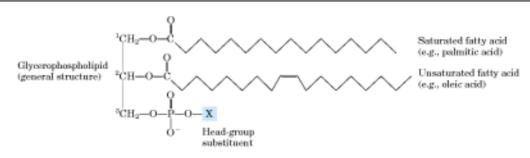
- Hormônios Esteróides
- Eicosanoídes (Prostaglandinas, Tromboxanas, Leucotrienos)
- Vitaminas A, D, E e K











Name of glycerophospholipid	Name of X	Formula of X	Not charge (at pH 7)
Phosphatidic acid	_	— н	-1
Phosphatidylethanolamine	Ethanolamine	$-$ CH ₂ $-$ CH ₂ $-\dot{N}$ H ₃	0
Phosphatidylcholine	Choline	$- \mathrm{CH}_z \!\!-\!\! \mathrm{CH}_z \!\!-\!\! \overset{+}{\mathrm{N}} \! (\mathrm{CH}_3)_3$	0
Phosphatidylserine	Serine	$-$ CH ₂ $-$ CH $ \stackrel{+}{N}$ H ₃	-1
Phosphatidylglycerol	Glycerol	— CH ₂ —CH—CH ₂ —OH	-1
Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate	myo-Inositol 4,5- bisphosphate	H O-P OH H H OH HO O-P H H H	-4
Cardiolipin	Phosphatidyl- glycerol	СН ₂ —О—СН ₂ СН ₂ —О—СН ₂ СН ₂ —О—СН ₂ СН ₂ —О—С-R ¹	-2

ether-linked alkene
$${}^{1}CH_{2}-O-C=C$$

$${}^{2}CH-O-C$$

$${}^{3}CH_{2}$$

$$O=P-O-CH_{2}-CH_{2}-\mathring{N}(CH_{3})_{3}$$

$${}^{1}CH_{2}-O-CH_{2}-CH_{2}$$

$${}^{2}CH-O-C-CH_{3}$$

$${}^{3}CH_{2}$$

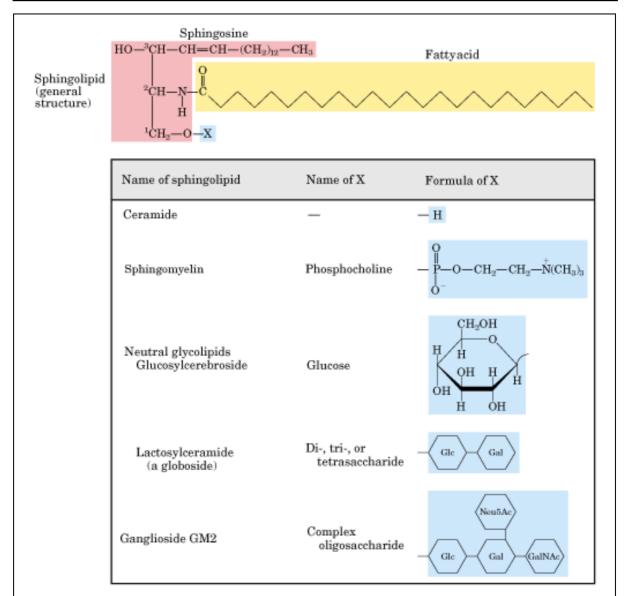
$$O=P-O-CH_{2}-CH_{2}-\mathring{N}(CH_{3})_{3}$$

$$O=P-O-CH_{2}-CH_{2}-\mathring{N}(CH_{3})_{3}$$

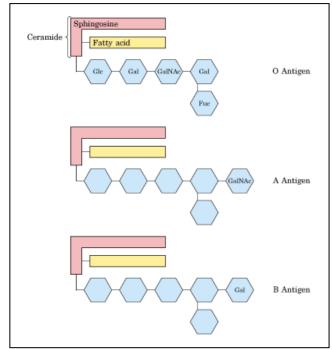
$$O=P-O-CH_{2}-CH_{2}-\mathring{N}(CH_{3})_{3}$$

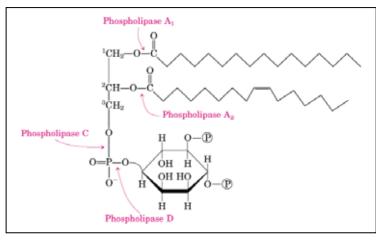
$$O=P-O-CH_{2}-CH_{2}-\mathring{N}(CH_{3})_{3}$$

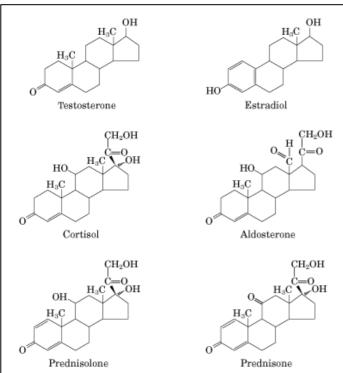
$$O=P-O-CH_{2}-CH_{2}-\mathring{N}(CH_{3})_{3}$$



$$\begin{array}{c} O = P - O \\ CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 - N + CH_2 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_4 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_4 \\ CH_3 \\ CH_4 \\ CH_5 \\$$







$$\mathbf{CH_{2}} = \mathbf{CH} - \mathbf{CH} = \mathbf{CH_{2}}$$
 Isoprene

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CCH_3 \\ CC$$

$$(a) \\ \text{Vitamin E: an antioxidant} \\ (b) \\ \text{Vitamin K: a blood-clotting cofactor (phylloquinone)} \\ (c) \\ \text{Warfarin: a blood anticoagulant} \\ (c) \\ \text{Warfarin: a blood anticoagulant} \\ (c) \\ \text{Ubiquinone: a mitochondrial electron earrier (connyme Q)} \\ \text{(a)} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_6 \\$$