# \*QUÍMICA GENERAL



2020

### TEMA 5 LÍPIDOS

- Ubicación, clasificación y funciones en los organismos vivos.
- Lípidos simples y complejos.
  Estructuras y propiedades.
- Triglicéridos: grasas y aceites.
  Saponificación.
- o Ceras.
- Fosfolípidos. Esfingolípidos.
- Colesterol y esteroides. Ácidos biliares.

## \*ÁCIDOS GRASOS.

### **ÁCIDOS GRASOS**

 Son ácidos monocarboxílicos de cadena larga, suelen tener número par de carbonos (14 a 22), los más abundantes tienen 16 y 18 carbonos.

$$H-(CH_2)_n-COOH$$

• Es muy pequeña la cantidad que se encuentra al estado libre, casi todos están formando lípidos simples o complejos.

### **ÁCIDOS GRASOS**

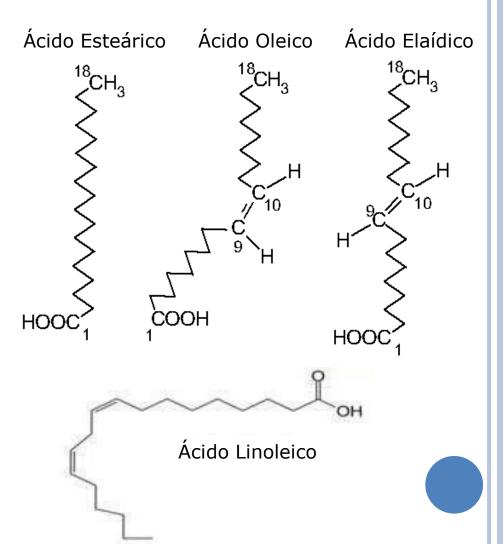
- Los saturados (no poseen enlaces dobles) son flexibles y sólidos a temperatura ambiente.
- Los insaturados o poliinsaturados (en la cadena hay dobles enlaces) son rígidos a nivel del doble enlace siendo líquidos aceitosos (cuando existe más de un doble enlace, éstos no son conjugados y la mayor parte de los naturales poseen el doble enlace en configuración cis).

### **ÁCIDOS GRASOS**

Ácido Palmítico Ácido Palmitoleico <sup>16</sup>CH<sub>3</sub> COOH COOH HOOC Ácido Linolénico 18  $CH_3$ 

H,

16



#### LOS PRINCIPALES ACIDOS GRASOS

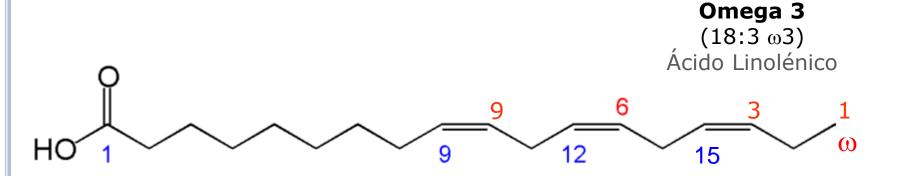
Nombre trivial	Átomos de carbono	Dobles enlaces	Punto de fusión				
Saturados							
Láurico	12	- 44,2					
Mirístico	14	- 54,0					
Palmítico	16	- 63,0					
Esteárico	18	-	69,6				
Araquídico	20	- 76,5					
Lignocérico	24	- 86,0					
Insaturados							
Palmitoléico	16	1 -0,5					
Oleico	18	1	13,4				
Linoleico	18	2 -3,0					
Linolénico	18	3 -11,0					
Araquidónico	20	4 -49,5					

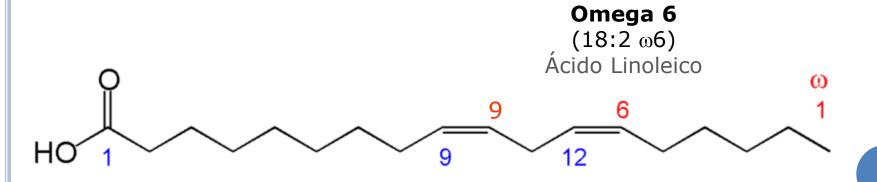
#### **NOMENCLATURA**

Esqueleto Carbonado	Estructura	Nombre Trivial
12:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	Ácido Láurico
14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	Ácido Mirístico
16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Ácido Palmítico
18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Ácido Esteárico
<b>18:1</b> (∆ <sup>9</sup> )	$CH_3(CH_2)_7CH = {}^{9}CH(CH_2)_7COOH$	Ácido Oleico
<b>18:2</b> (∆ <sup>9,12</sup> )	$CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$	Ácido Linoleico
<b>18:3</b> (∆ <sup>9,12,15</sup> )	$CH_3CH_2CH = CHCH_2CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$	Ácido Linolénico

G r a s a s A c

- Son aquellos que no pueden ser sintetizados por el organismo, deben ser provistos por la dieta.
- Ácidos Grasos Omega-3: son una serie de sustancias que están relacionadas con el ácido linolénico.
- Ácidos Grasos Omega-6: son sustancias relacionadas con el ácido linoleico.

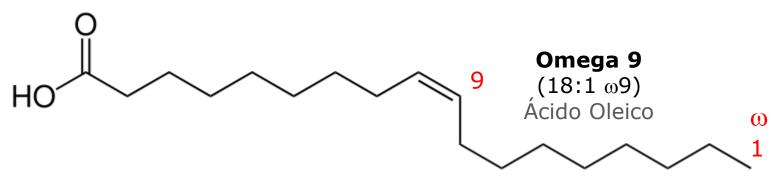




- Se encuentran principalmente en pescados grasos de aguas frías y/o profundas (atún, caballa, sardina, salmón, arenque, trucha), marisco (mejillones, ostras) y algas marinas.
- También están presentes en las nueces, semillas, vegetales de hojas verdes (espinaca, coliflor, brócoli) y aceites vegetales (de lino, de soja, de germen de trigo, de canola).

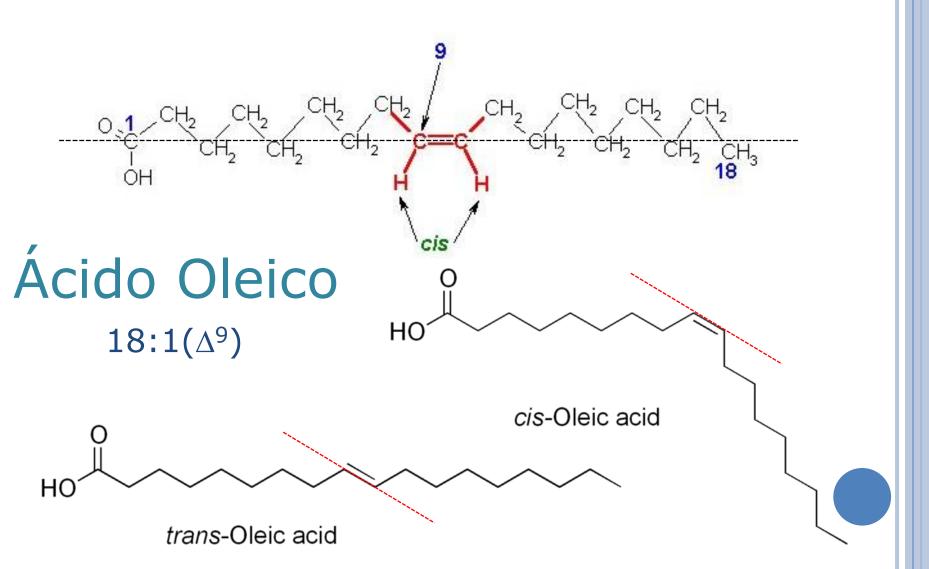
• Intervienen en la formación de las membranas celulares, forman tejidos cerebrales y se convierten en prostaglandinas, sustancia importante en la regulación de los sistemas cardiovascular, inmunológico, digestivo y reproductivo.

• Los **Omega-9** son derivados del ácido oleico. No son ácidos grasos esenciales, porque el propio organismo los puede formar.

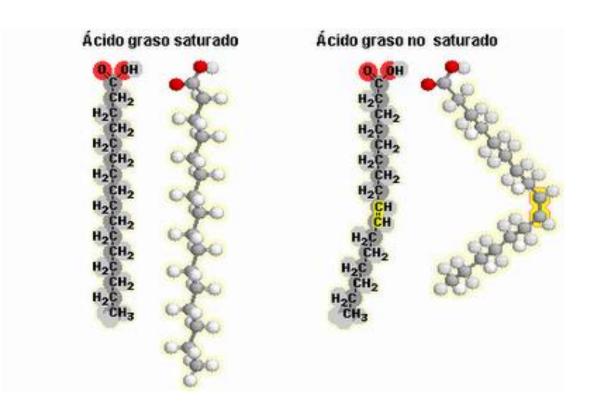


<b>18:3</b> (∆ <sup>9,12,15</sup> )	Ω-3	Ác. linolénico	LDL↓ HDL <sup>†</sup>	atún, salmón, aceite soja, canola y nueces
<b>18:2 (</b> ∆ <sup>9,12</sup> )	Ω-6	Ác. linoleico	LDL <sup>†</sup>	aceite de girasol, maíz, soja
<b>18:1 (</b> ∆ <sup>9</sup> )	Ω-9	Ác. oleico	LDL↓ HDL†	oliva, nueces, avellana, aceitunas, almendras y grasas de origen animal

### Isomería Geométrica

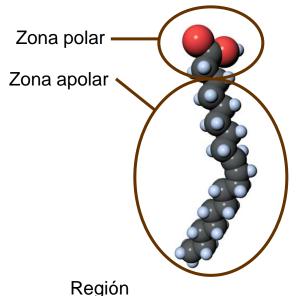


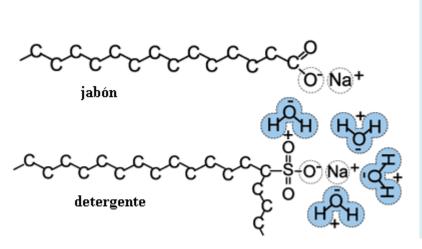
### ISOMERÍA GEOMÉTRICA

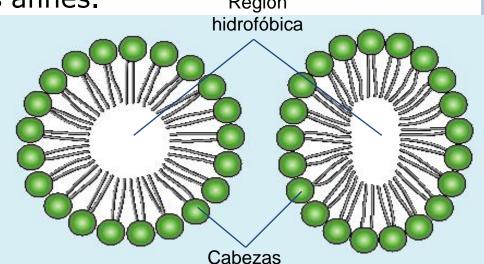


#### Propiedades Físicas

• Detergencia: los ácidos grasos son sustancias anfipáticas: el grupo carboxilo es netamente polar, mientras que la cadena hidrocarbonada es totalmente no polar. Por lo tanto, en medio acuoso los ácidos grasos tenderán a formar micelas y otras estructuras afines.





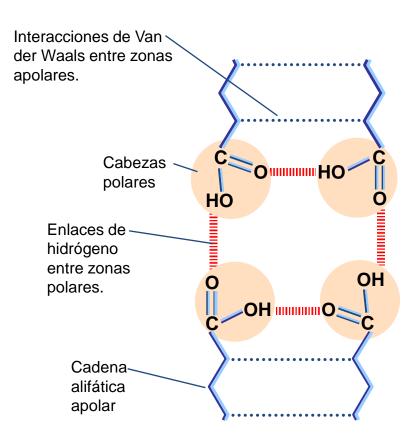


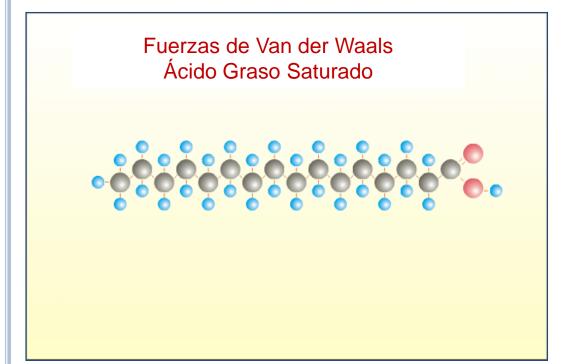
polares

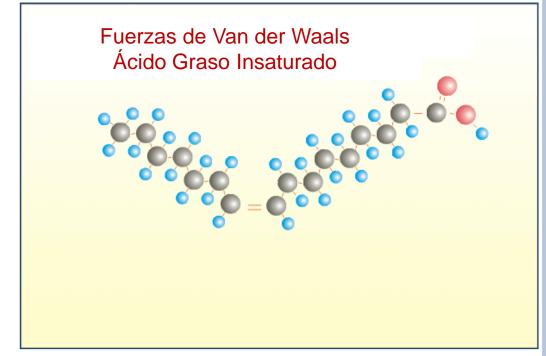
#### Propiedades Físicas

• Punto de Fusión: aumenta con el largo de la cadena y disminuye con el grado de insaturación (la presencia de dobles enlaces con isomería cis, hace que la cadena hidrocarbonada se doble en el espacio lo cuál, a su vez, dificulta su empaquetamiento con otras moléculas próximas).

- √ T<sub>f</sub> ácido láurico 43,9 °C.
- √ T<sub>f</sub> ácido esteárico 70°C.
- ✓  $T_f$  ácido oleico 13,4°C.





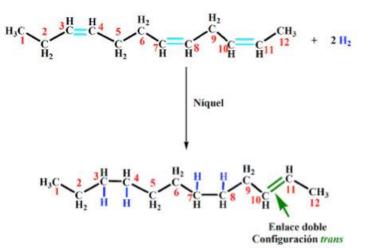


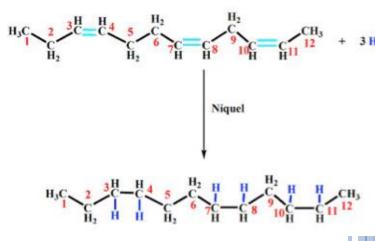
### PROPIEDADES QUÍMICAS

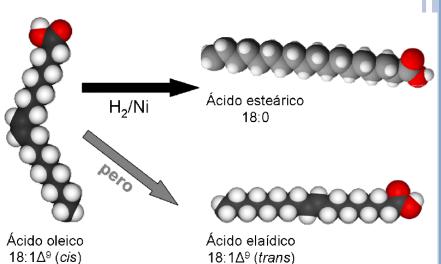
- Saponificación: ver ácidos carboxílicos.
- Esterificación: ver ácidos carboxílicos.
- Oxidación: consiste en la reacción del oxigeno y los ácidos grasos presentes en un alimento. Es un proceso lento inducido por el aire a temperatura ambiente. Se favorece a medida que se incrementa la concentración de ácidos grasos insaturados. Inicialmente se forman peróxidos que se descomponen en hidrocarburos, aldehídos y cetonas.

### PROPIEDADES QUÍMICAS

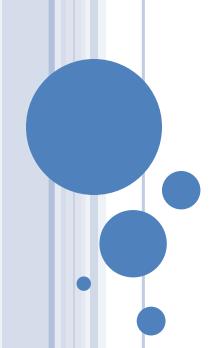
• **Hidrogenación**: con este proceso se produce una disminución del valor nutricional de los alimentos por pérdida de ácidos grasos esenciales, se pueden generar grasas trans que son perjudiciales para la salud y existe una mayor dificultad en la digestibilidad por presencia de enlaces trans.











### <u>Lípidos</u>

Constituyen un grupo químicamente diverso de compuestos cuya característica común y definitoria es su insolubilidad en agua, siendo por el contrario, solubles en disolventes orgánicos (benceno, cloroformo, éter, hexano, etc.).

#### LÍPIDOS

- Dos diferencias fundamentales con respecto a los hidratos de carbono:
  - No forman polímeros.
  - ☐ Pueden metabolizarse únicamente en forma aeróbica.

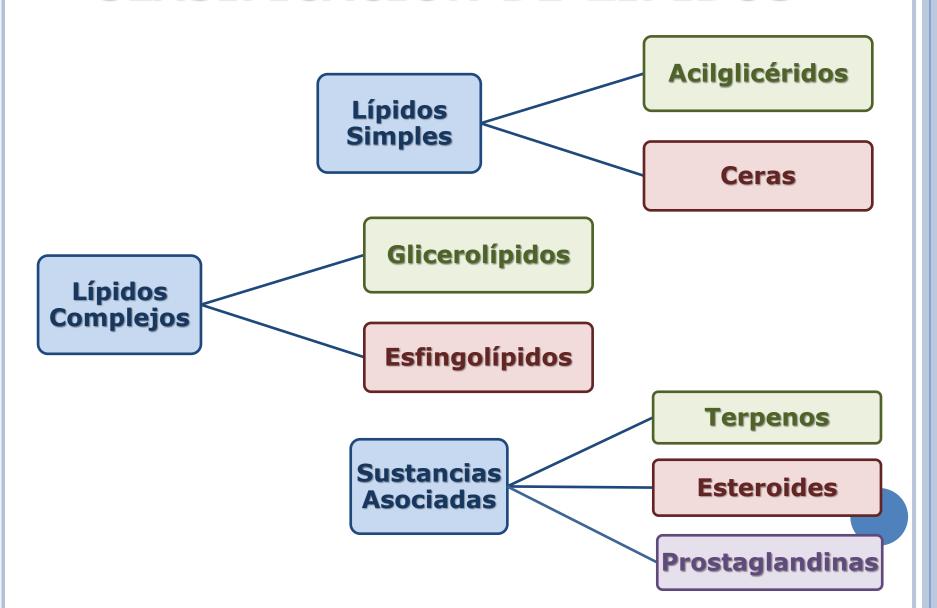
#### CLASIFICACIÓN DE LÍPIDOS

- Lípidos Simples: son ésteres de ácidos grasos y alcoholes.
- Lípidos Complejos: contienen otros compuestos (por lo general polares) además de ácidos grasos y alcoholes.
- Sustancias Asociadas a Lípidos: comparten la insolubilidad de los anteriores pero poseen estructuras muy diferentes a ellos.

#### **ESTERIFICACIÓN**

 Un ácido graso se une a un alcohol mediante un enlace covalente, formando un éster y liberándose una molécula de agua.

#### CLASIFICACIÓN DE LÍPIDOS

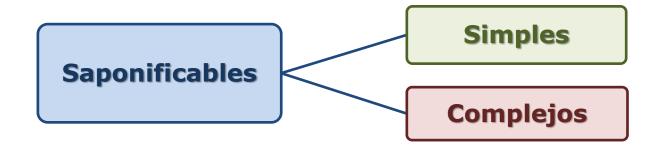


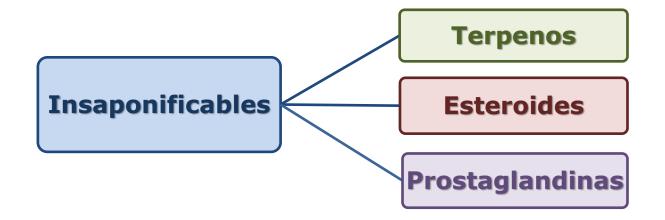
#### SAPONIFICACIÓN

 Es una reacción típica de los ácidos grasos, en la cual reaccionan con hidróxidos y dan lugar a una sal de ácido graso y agua.

$$R - C - O - H + M^{+} - OH \iff R - C - O^{-} + M + H_{2}O$$
 ácido carboxílico base fuerte sal del ácido agua

#### CLASIFICACIÓN DE LÍPIDOS





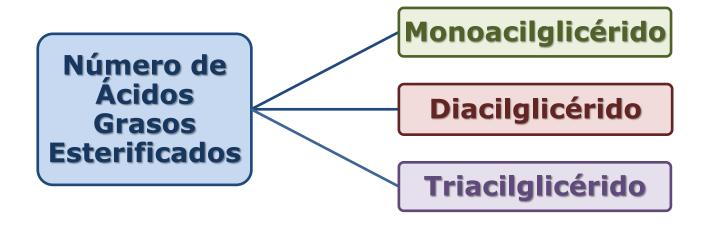
### \*LÍPIDOS SIMPLES: ACILGLICÉRIDOS.

#### **ACILGLICÉRIDOS**

• Son **ésteres** de los **ácidos grasos** y del alcohol **glicerol** (1,2,3-propanotriol) o glicerina.

Formación de un triglicérido

#### **CLASIFICACIÓN**



#### **CLASIFICACIÓN**

Tipo de Ácidos Grasos Esterificados

Homoacilglicérido

Heteroacilglicérido

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{2}\text{-O}\text{-CO}\text{-}(\text{CH}_{2})_{\overline{14}}\text{-CH}_{3} \\ \text{CH}\text{-O}\text{-CO}\text{-}(\text{CH}_{2})_{\overline{7}}\text{-CH}\text{=-CH}\text{-}(\text{CH}_{2})_{\overline{7}}\text{--CH}_{3} \\ \text{CH}_{\overline{2}}\text{-O}\text{--CO}\text{-}(\text{CH}_{2})_{\overline{14}}\text{--CH}_{3} \end{array}$$

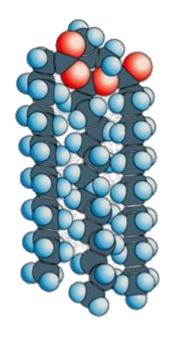
1,3-dipalmitoil-2-oleil-glicerol (heterotriacilglicerol)

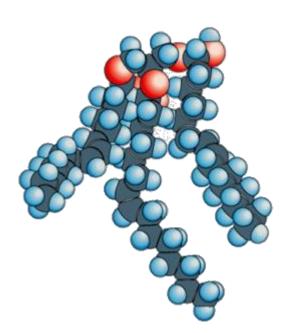
#### **CLASIFICACIÓN**

Estado de Agregación a Temperatura Ambiente

**Grasas** 

**Aceites** 





#### **GRASAS Y ACEITES**

- La longitud de la cadena carbonada y la cantidad de enlaces dobles (o grado de insaturación) de los ácidos grasos influyen en el punto de fusión de los triacilglicéridos.
- Esto determina que el lípido sea sólido (grasa) o líquido (aceite) a temperatura ambiente.
- Los ácidos grasos saturados (cadena larga) se acomodan muy juntos, y forman una estructura sólida a temperatura ambiente.
- Sin embargo, los dobles enlaces permiten la flexibilidad de la cadena de ácidos grasos, por lo que se mantienen separados a temperatura ambiente, formando una estructura líquida.

### FUNCIÓN DE LOS ACILGLICÉRIDOS

- Energética: constituyen la principal reserva energética del organismo animal como grasas (almacenado en los tejidos adiposos) y en los vegetales como aceites. Acumulan mucha energía en poco peso. Comparada con los glúcidos, su combustión produce más del doble de energía.
- **Estructural:** recubren órganos y le dan consistencia, protegen mecánicamente como el tejido adiposo de pies y manos. Absorben la energía de los golpes y, por ello, protegen estructuras sensibles o estructuras que sufren continuo rozamiento.
- Aislante Térmico: se almacenan en los tejidos adiposos subcutáneo de los animales de climas fríos, como por ejemplo la ballena, el oso polar, etc.

### FUNCIÓN DE LOS ACILGLICÉRIDOS

- **Productor de Calor:** en algunos animales hay un tejido adiposo especializado (grasa parda o grasa marrón). En este tejido, la combustión de los triacilgliceroles se destina a la producción de calor. En los animales que hibernan, la grasa marrón se encarga de generar la energía calórica necesaria para los largos períodos de hibernación. En este proceso, un oso puede llegar a perder hasta el 20% de su masa corporal.
- Reserva de Agua: en animales desérticos, las reservas grasas se utilizan principalmente para producir agua por combustión aerobia (es el caso de la reserva grasa de la joroba de camellos y dromedarios).

#### **FUENTES NATURALES**

- **Grasas animales:** como el sebo extraído del tejido adiposo de bovinos y ovinos, grasa de cerdo, la manteca, etc. (AG de 16 y 18 átomos de carbono).
- Aceites animales: entre los que se encuentran los provenientes de peces como sardinas y salmones, del hígado del tiburón y del bacalao, o de mamíferos marinos como el delfín o la ballena (20:5 y 22:6). De las patas de vacunos, equinos y ovinos se extraen también aceites usados como lubricantes e impermeabilizantes.
- Aceites vegetales: el grupo más numeroso. Por sus usos pueden ser clasificados en alimenticios, como los de girasol, algodón, maní, soja, oliva, uva, maíz; y no alimenticios, como los de lino, coco y tung.

#### **APLICACIONES**

• Saponificación: los jabones se obtienen calentando grasas naturales con una disolución alcalina. Estos, al igual que otros lípidos polares, forman micelas en contacto con el agua.

#### **Triacilglicerol**

Sales de los ácidos grasos Glicerol

• Las sales formadas por metales alcalinos térreos o algún otro metal pesado son insolubles en agua y muy poco en solventes orgánicos. Por ello las aguas duras (ricas en Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup>) cortan el jabón; las sales de estos iones precipitan y no forman espuma sino grumos.

#### **APLICACIONES**

• Hidrogenación Catalítica: de los grupos acilo insaturados existentes en los aceites vegetales. Mediante este proceso los triacilglicéridos insaturados se transforman en triacilglicéridos saturados. Esta reacción se vienen realizando en la industria desde hace muchos años para la producción de margarinas de uso culinario, a partir de aceites vegetales abundantes y baratos (como el de soja y el de maíz).

# \*LÍPIDOS SIMPLES: CERAS.

#### **CERAS**

Son ésteres de ácidos grasos (saturados o insaturados)
 con alcoholes monohidroxilados de cadena larga (14 a 36 átomos de carbono) y completamente saturados.



## **CERAS**

Formación de un cérido

#### **PROPIEDADES**

- Son blandas y moldeables en caliente, pero duras en frío.
- Al igual que los triacilglicéridos, los céridos son sustancias netamente hidrofóbicas y por lo tanto insolubles en agua.

Las ceras son sustancias sólidas a temperatura ambiente debido a sus largas cadenas hidrocarbonadas, aunque de bajo punto de fusión. Impermeables, lo que las hace útiles para los seres vivos para proteger de la desecación (hojas y frutos). También tiene función de protección la cera del conducto auditivo.

#### **FUNCIONES**

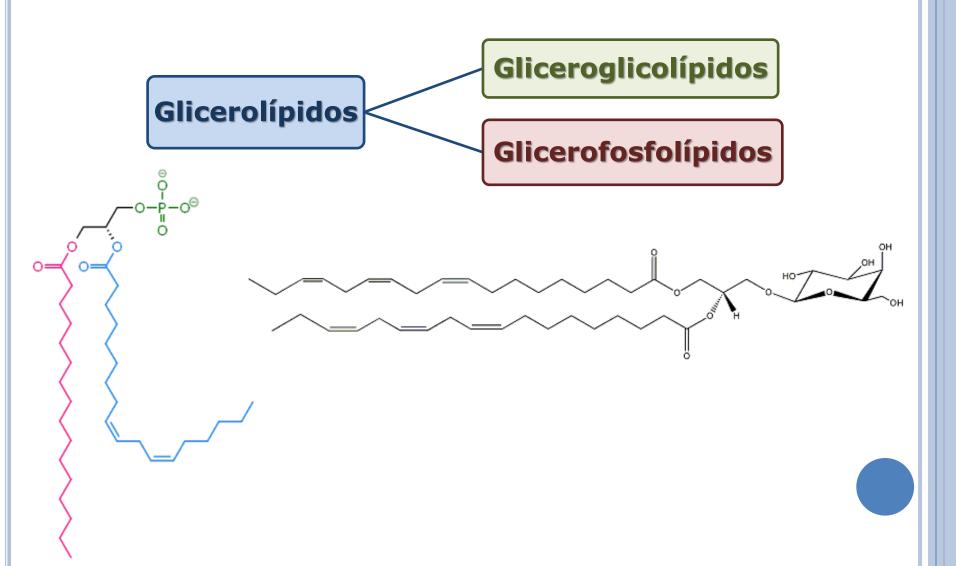
• Protectora y Estructural: en las plantas se encuentran en la superficie de los tallos y de las hojas protegiéndolas de la pérdida de humedad y de los ataques de los insectos. Una aplicación bien conocida de la cera es la formación de los panales de las abejas. En los animales también actúan como cubiertas protectoras (secreción sebácea, cerumen del conducto auditivo) y se encuentran en la superficie de las plumas, del pelo y de la piel.

#### **APLICACIONES**

- Velas.
- Encerar maderas, papel, telas y cueros (conservante e impermeabilizante).
- Material dieléctrico (aislante).
- En cosmética, por sus propiedades antiinflamatorias y cicatrizantes. Además se utiliza para depilar, ya que el vello se adhiere a ella y es más fácil de retirar.
- En la era industrial se la utiliza para la confección de figuras.
- En la fundición es utilizada para la construcción de moldes y vaciados.

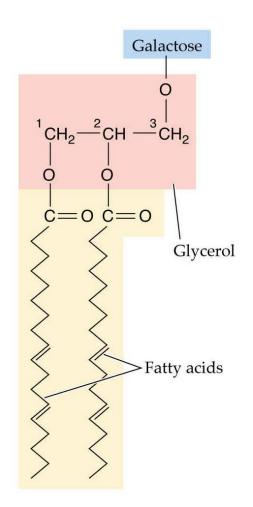
# \*LÍPIDOS COMPLEJOS: GLICEROLÍPIDOS.

## **CLASIFICACIÓN**



#### GLICEROGLICOLÍPIDOS

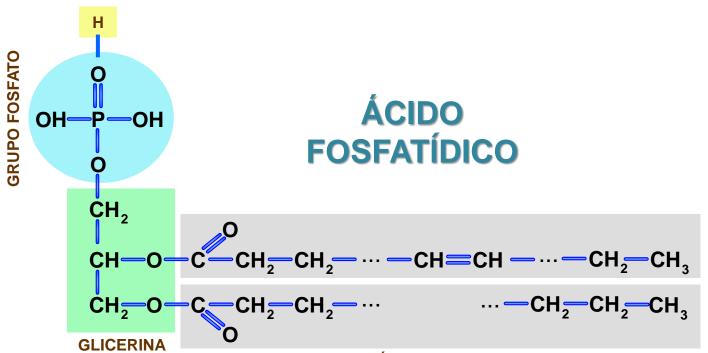
- Lípidos en los cuales el **glicerol** está unido a **dos moléculas de ácido graso** y el tercer grupo hidróxido se une por unión glicosídica (unión β por lo general) a un **monosacárido**.
- Puede haber más una unidad monosacárida.



#### GLICEROGLICOLÍPIDOS

• Los mono- y digalactosildiacilgliceroles y el sulfoquinovosildiacilglicerol son componentes importantes de las membranas de cloroplastos y otros orgánulos vegetales y son los lípidos más abundantes en las estructuras fotosintéticas.

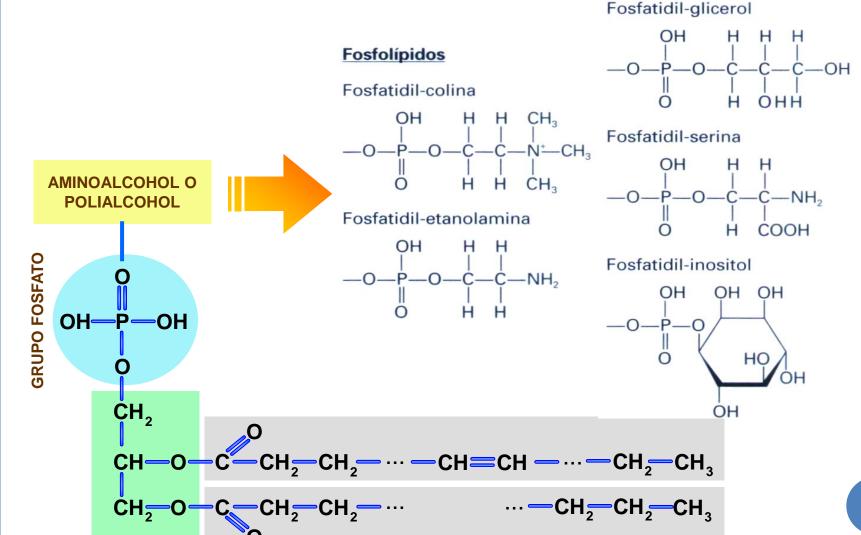
 Lípidos en los cuales el glicerol está unido a dos moléculas de ácido graso y el tercer grupo hidróxido se encuentra esterificado a su vez, con ácido ortofosfórico.



**ÁCIDOS GRASOS** 

- Son los más abundantes (membrana celular).
- Representan casi el 20% del tejido en el cerebro.
- Derivan de ácidos fosfatídicos. Además el ácido fosfórico está unido a un grupo que aporte una función alcohol.





**ÁCIDOS GRASOS** 

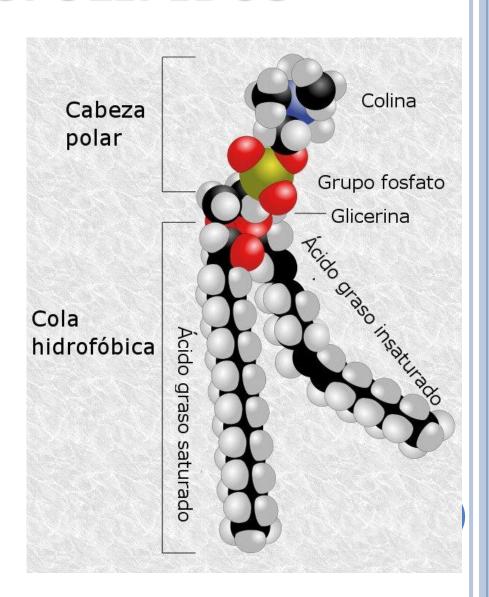
**GLICERINA** 

Formación de un fosfoaminolípido

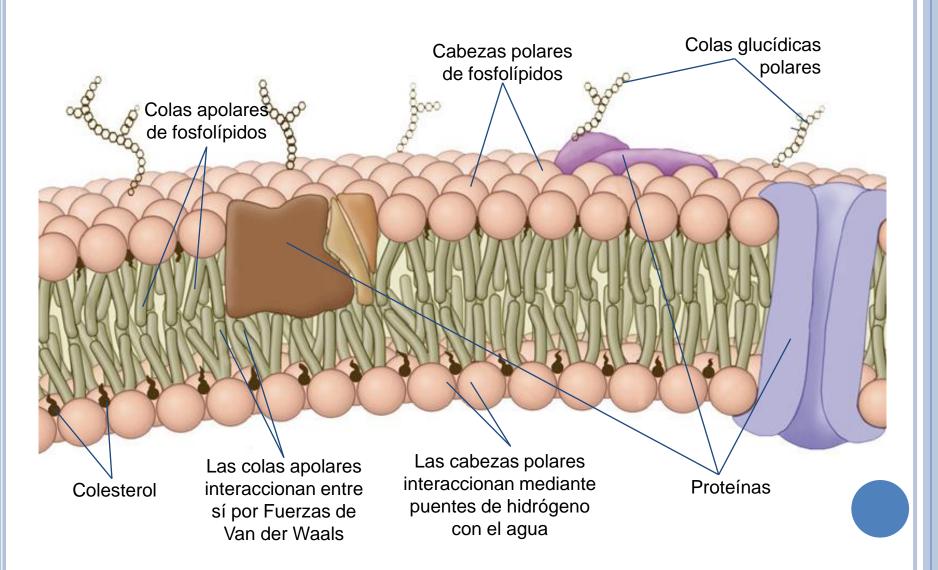
# Fosfatidilcolina (PC) (LECITINAS)

Fosfatidiletanolamina (PE) (CEFALINAS)

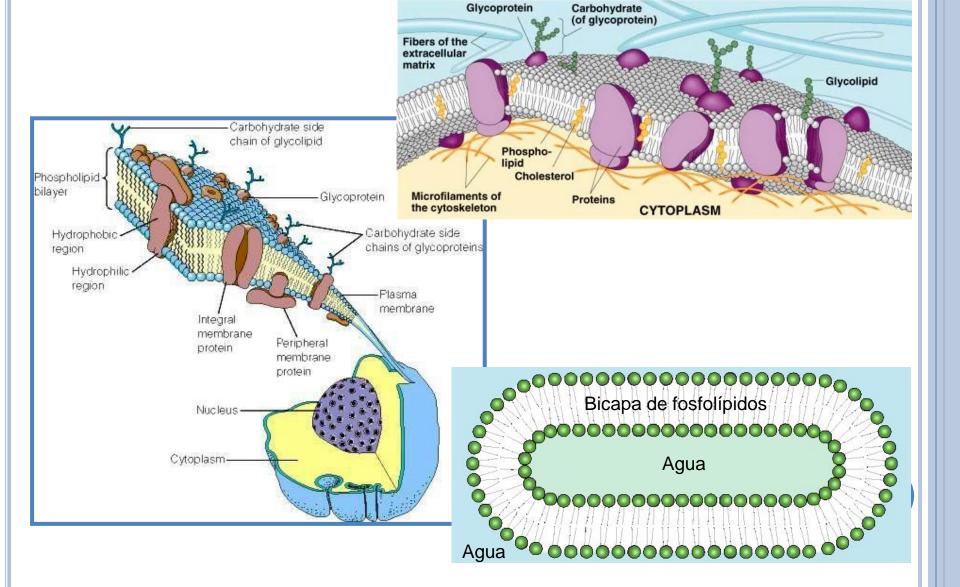
 Los más abundantes en las membranas de las células de animales y de plantas superiores son fosfatidiletanolamina y la fosfatidilcolina, mientras que fosfatidilglicerol y el difosfatidilglicerol son más frecuentes en membranas bacterianas.



## **FUNCIÓN**



#### **FUNCIÓN**



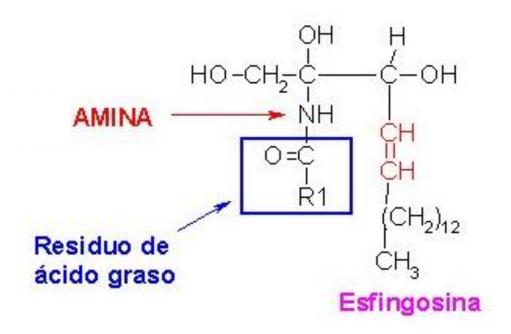
# \*LÍPIDOS COMPLEJOS: ESFINGOLÍPIDOS.

#### **ESFINGOLÍPIDOS**

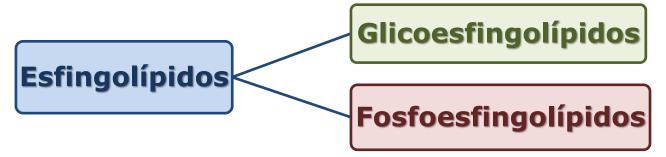
 Son componentes importantes de las membranas, derivados del aminoalcohol insaturado esfingosina o esfingol.

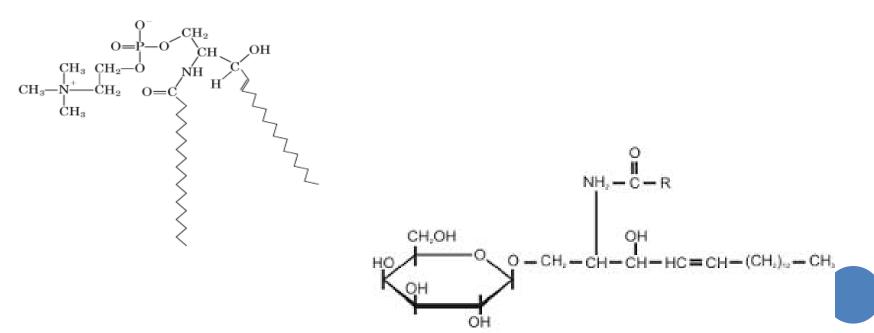
#### **ESFINGOLÍPIDOS**

• Este alcohol, se une a un ácido graso de cadena larga por medio de un enlace amina para formar una ceramida.



## **CLASIFICACIÓN**





#### **GLICOESFINGOLÍPIDOS**

 Se distinguen dos tipos glucoesfingolípidos según la naturaleza del azúcar componente: los cerebrósidos, que incorporan un azúcar sencillo tal como la glucosa o la galactosa, y los gangliósidos, que incorporan azúcares complejos formados por varios monosacáridos y derivados de éstos

unidos entre sí.

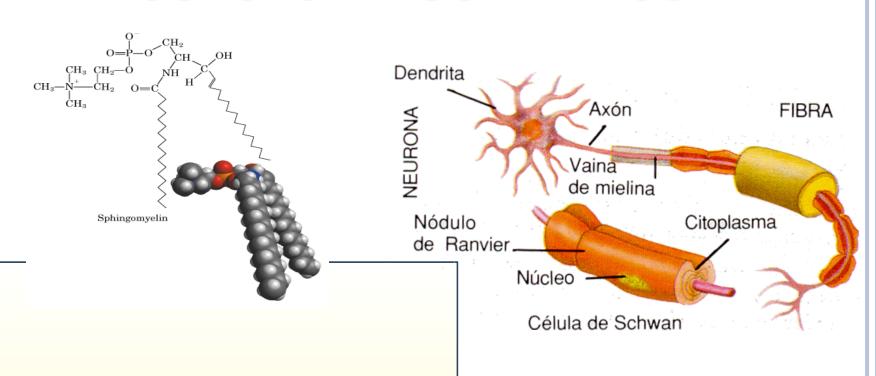
#### GLICOESFINGOLÍPIDOS

- **Gangliósidos:** componentes estructurales de la membrana celular. Ejercen función de "marcadores": permiten la unión selectiva a superficies celulares (antivirales-antibacterianos).
- Cerebrósidos: abundan en la sustancia blanca del cerebro y vainas de mielina.

#### Fosfoesfingolípidos

- También llamados **esfingomielinas**. Se obtienen al unirse la ceramida mediante enlace éster a una molécula de ácido fosfórico y ésta a su vez, también mediante enlace éster, a una base nitrogenada de carácter polar como la colina o la etanolamina.
- Son las más abundante en las vainas membranosas que envuelven y aíslan eléctricamente los axones de las neuronas.

## Fosfoesfingolípidos



# \*SUSTANCIAS ASOCIADAS A LÍPIDOS.

#### **TERPENOS**

• Son lípidos insaponificables, formados por dos o más unidades de **isopreno** (2-metil-1,3-butadieno).

$$CH_3 = C - CH = CH_2$$

• Se clasifican según el número de moléculas de isopreno que los forman.

#### **TERPENOS**

#### **TERPENOS**

- En los vegetales son componentes principales de los aceites esenciales obtenidos de las plantas (limoneno, geraniol, mentol o alcanfor).
- El **fitol** (diterpeno) es un componente esencial de la clorofila.
- Entre los terpenos superiores más importantes figuran el **escualeno** (triterpeno), precursor del colesterol, y el  $\beta$ -caroteno, responsable del color amarillo-anaranjado asociado a determinadas membranas celulares (zanahoria, tomate, etc.) y precursor de la Vitamina A o retinol.

#### **ESTEROIDES**

• Son derivados del núcleo del ciclopentanoperhidrofenantreno.

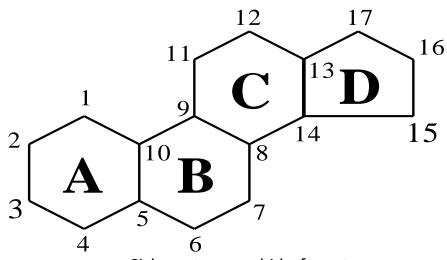
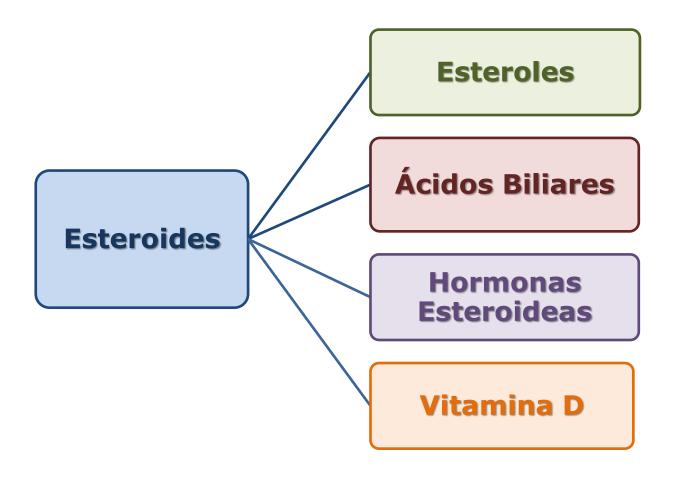


Fig. 2-17. Ciclopentano-perhidrofenantreno

#### **ESTEROIDES**

Núcleo de perhidro - ciclopentano - fenantreno B

#### CLASIFICACIÓN



#### **ESTEROLES**

- El colesterol es el esterol mas abundante en tejidos animales, se encuentra tanto libre como esterificado. Se presenta habitualmente en la membrana plasmática de los animales, donde su función es la de regular la fluidez de la bicapa lipídica.
- El organismo produce en forma natural todo el colesterol que necesita para formar membranas y producir ciertas hormonas. Obtiene adicionalmente a partir de alimentos de origen animal y aceites tropicales ricos en grasas saturadas.

#### **ESTEROLES**

- Llega a las células a través del torrente sanguíneo mediante proteínas transportadoras llamadas lipoproteínas.
- Dos de las lipoproteínas más importantes son las de baja y alta densidad (LDL y HDL, respectivamente).

 En vegetales el más importante es el ergosterol, precursor de la vitamina D cuando es expuesto a la luz ultravioleta.

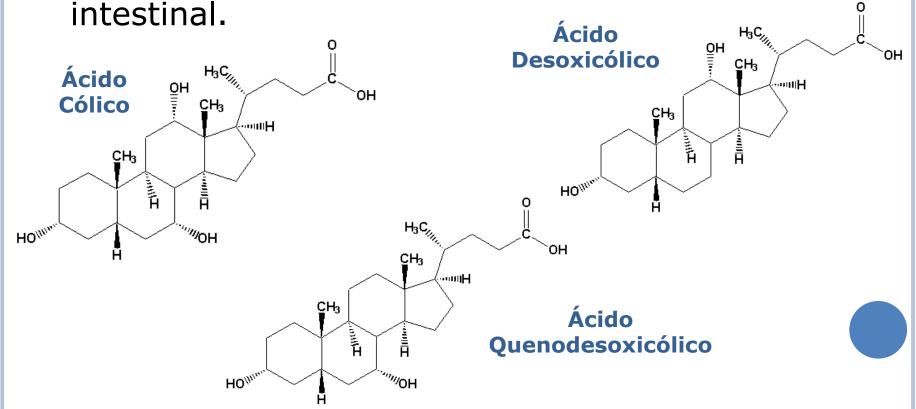
#### **ESTEROLES**

Colesterol

Ergosterol

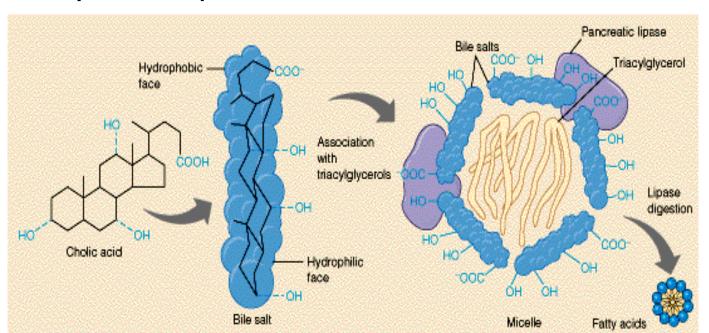
## **ÁCIDOS BILIARES**

• Son compuestos, sintetizados a partir del colesterol, que a modo de detergente ayudan a la emulsión de los lípidos y a su absorción intestinal.



# **ÁCIDOS BILIARES**

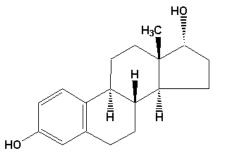
• Acción detergente de los Ácidos Biliares: se puede apreciar como todos los grupos polares se orientan sobre un mismo lado de la molécula, confiriéndole una cara polar y otra apolar.



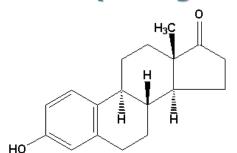
#### HORMONAS ESTEROIDEAS

#### **Hormonas Sexuales**

#### Hormonas femeninas (estrógenos)



**Estrona** 



**Estradiol** 

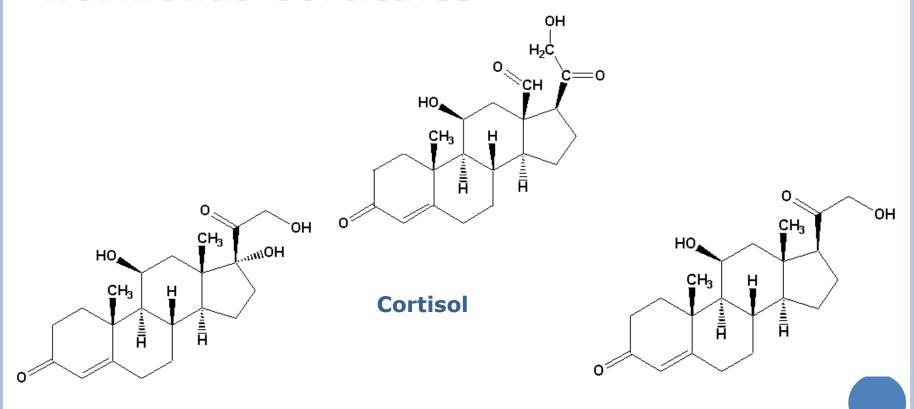
#### Hormona progestógena

**Progesterona** 

#### Hormona masculina (andrógeno)

#### HORMONAS ESTEROIDEAS

#### **Hormonas Corticales**



**Aldosterona** 

**Corticosterona** 

#### **PROSTAGLANDINAS**

- Son lípidos insaponificables que poseen una gran variedad de actividades biológicas de naturaleza hormonal y reguladora, así median en:
  - ✓ La respuesta antiinflamatoria.
  - ✓ La producción de dolor y fiebre.
  - ✓ La regulación de la presión sanguínea.
  - ✓ La inducción de la coagulación de la sangre.
  - ✓ La inducción al parto.
  - ✓ La regulación del ciclo sueño/vigilia.

#### FUNCIONES DE LOS LÍPIDOS

- Almacenamiento energético.
- Constituyen las membranas celulares.
- Agentes emulsionantes.
- Cofactores enzimáticos (vitaminas A, D, E y K).
- Transportadores de electrones.
- Hormonas y mensajeros intracelulares.