

Aula 9

LIPÍDIOS

META

Introduzir o aluno ao estudo dos lipídios.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Saber definir e classificar os lipídios.
Conhecer as reações dos lipídios.
Conhecer as funções biológicas dos lipídios.

PRÉ-REQUISITOS

Nomenclatura e função dos compostos Orgânicos. Reações dos compostos orgânicos.

André Luís Bacelar Silva Barreiros
Marizeth Libório Barreiros

INTRODUÇÃO

Olá, nesta aula vamos estudar os lipídios. Lipídios são substâncias orgânicas encontradas em organismos vivos, solúveis em solventes apolares ou fracamente polares como (hexano, éter dietílico, diclorometano e clorofórmio). A palavra lipídio vem do grego lipos, que significa 'gordura'. Essas substâncias são classificadas como lipídios em virtude de terem como base uma propriedade física (a solubilidade em solventes orgânicos) e não como resultado de suas estruturas como os carboidratos e as proteínas. Lipídios incluem substâncias como as gorduras, óleos, ceras, terpenos, esteróides e muitas vitaminas. Os lipídios são classificados em dois tipos: aqueles como as gorduras e as ceras, que contêm ligações de ésteres e podem ser hidrolisados, e aqueles como o colesterol e outros esteróides, que não contêm ligações ésteres e não podem ser hidrolisados.

Os lipídios desempenham várias funções importantes para o organismo, 90% dos lipídios tem a função de armazenamento de energia como os triglicerídios e as ceras, 9% compõem as membranas celulares como os glicerolipídios, os esfingolipídios e o colesterol e os outros 1% são sinalizadores químicos, entre estes estão os eicosanóides (prostaglandinas, leucotrienos, tromboxanas e os esteróides).

GORDURAS E ÓLEOS

As gorduras e óleos são misturas de triacilgliceróis, também chamados de triglicerídeos. Os triacilgliceróis são substâncias nas quais os três grupos hidroxila do glicerol são esterificados com ácidos graxos (Figura 2). A diferença entre eles é que as gorduras são sólidas à temperatura ambiente e os óleos são líquidos.

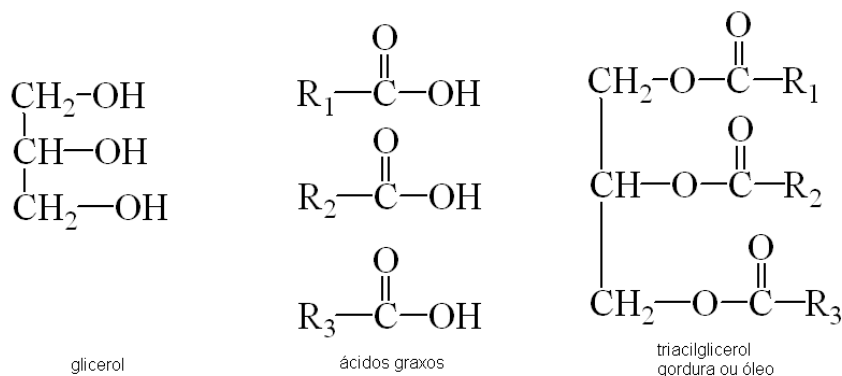


Figura 02 - Estrutura do glicerol, ácido graxo e triacilglicerol.
Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.490.

As gorduras são normalmente obtidas de animais e em geral compostas de triacilgliceróis com ácidos graxos saturados ou ácidos graxos com apenas uma ligação dupla. As cadeias saturadas dos ácidos graxos se empacotam melhor, fazendo com que os triacilgliceróis apresentem pontos de fusão relativamente altos, o que faz com que sejam sólidos à temperatura ambiente. Os óleos são obtidos de produtos vegetais como milho, feijão, soja, olivas e amendoins. São compostos de triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados que não podem se empacotar firmemente (Figura 3). Em decorrência, apresentam pontos de fusão relativamente baixos, fazendo com que sejam líquidos à temperatura ambiente.

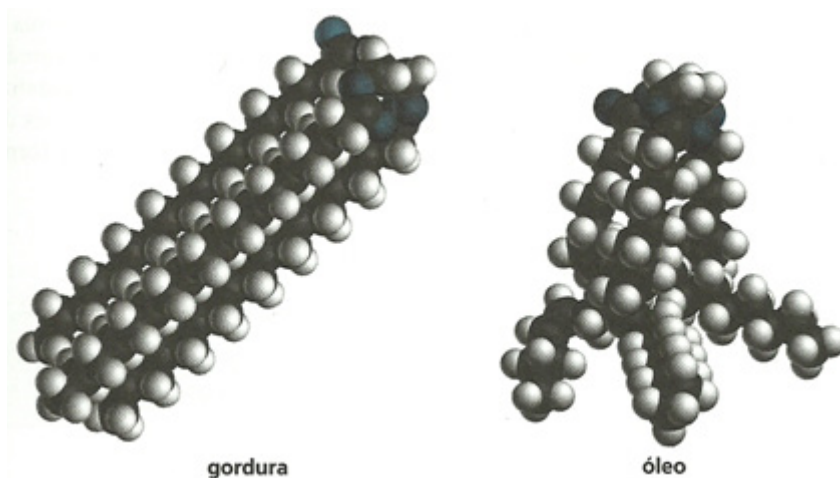


Figura 03 - Estrutura de triacilglicerol de gordura e estrutura de um triacilglicerol de óleo.
Fonte: BRUCE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.491.

Podemos ver como exemplo, as estruturas de dois triacilgliceróis que ocorrem naturalmente na manteiga de cacau, o 2-oleil-1,3-diestearilglicerol (Figura 4a) e a triestearina (Figura 4b). Como podemos observar o 2-oleil-1,3-diestearilglicerol tem uma ligação dupla em cis, ou seja, é insaturado o que dá a molécula uma forma irregular que interfere na eficiência do empacotamento cristalino, tendo um ponto de fusão mais baixo, enquanto a triestearina é um triacilglicerol saturado, ou seja, não tem nenhuma dupla ligação o que dá a molécula uma estrutura mais plana, a qual permite que ela se acomode melhor na estrutura cristalina, apresentando assim um ponto de fusão mais alto.

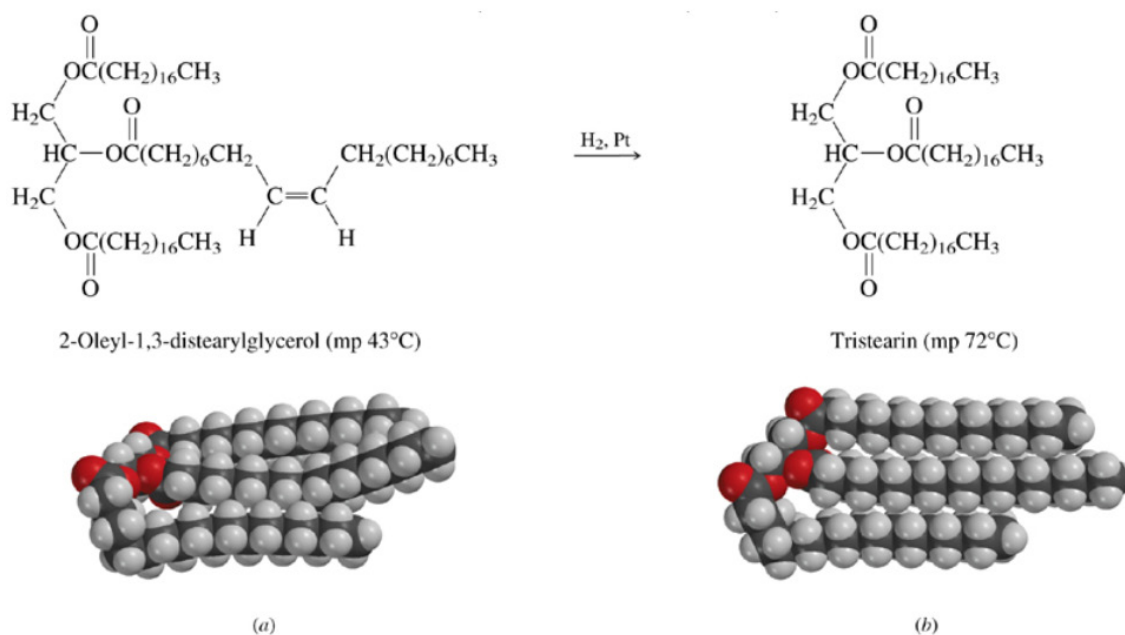


Figura 04 - Estrutura dos triacilgliceróis: a) 2-oleil-1,3-distearilglicerol, b) tristearina.
 Fonte: CAREY, F. A. *Química Orgânica*, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1138.

A hidrólise das gorduras resulta no glicerol e em ácidos graxos de cadeia longa. Assim, a hidrólise da tristearina fornece o glicerol e três moléculas de ácido esteárico. Nas tabelas abaixo podemos ver a composição de alguns ácidos graxos importantes.

Tabela 1 – Ácidos graxos saturados de ocorrência natural.

Esqueleto carbônico	Estrutura	Nome IUPAC	Nome trivial
4:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Ác. butanóico	Ác. Butírico
6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Ác. hexanóico	Ác. Capríico
8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Ác. octanóico	Ác. Caprílico
10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Ác. decanóico	Ác. Cáprico
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Ác. dodecanóico	Ác. Láurico
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Ác. tetradecanóico	Ác. Mirístico
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Ác. hexadecanóico	Ác. Palmítico
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Ác. octadecanóico	Ác. Esteárico
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Ác. eicosanóico	Ác. Araquídico
22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Ác. docosanóico	Ác. Behênico
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Ác. tetracosanóico	Ác. Lignocérico
26:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	Ác. hexacosanóico	Ác. Cerótico

Tabela 2 – Ácidos graxos insaturados de ocorrência natural.

Esqueleto carbônico	Estrutura	Nome IUPAC	Nome trivial
14:1 (Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ác. <i>cis</i> -9-tetradecenóico	Ác. Miristoleico
16:1 (Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ác. <i>cis</i> -9-hexadecenóico	Ác. Palmitoleico
18:1 (Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ác. <i>cis</i> -9-octadecenóico	Ác. Oleico
18:2 ($\Delta^{9,12}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ác. <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-octadecadienóico	Ác. Linoleico
18:3 ($\Delta^{9,12,15}$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ác. <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-octadecatrienóico	Ác. Linolênico
20:4 ($\Delta^{5,8,11,14}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Ác. <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-icosatetraenóico	Ác. Araquidônico
20:5 ($\Delta^{5,8,11,14,17}$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Ác. <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14,17-icosapentaenóico	Ác. Eicosapentenóico
22:1 (Δ^{13})	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	Ác. <i>cis</i> -13-tetradecenóico	Ác. Erúcico

ÁCIDOS GRAXOS

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com longas cadeias hidrocarbônicas. Como podemos verificar na tabela acima, a maioria dos ácidos graxos de ocorrência natural possui um número par de átomos de carbono e uma cadeia carbônica não ramificada uma vez que são sintetizados a partir do acetato. A cadeia carbônica pode ser saturada ou insaturada, ou seja, conter uma ou mais ligações duplas. Ácidos graxos com mais de uma ligação dupla são chamados ácidos graxos poli-insaturados. As ligações duplas presentes nos ácidos graxos naturais nunca são conjugadas, são sempre separadas por um grupo metileno e são quase sempre *cis*. Alguns poucos ácidos graxos com ligações duplas *trans* ocorrem naturalmente. A principal fonte de gorduras *trans* vem da hidrogenação parcial dos óleos vegetais, como por exemplo, na preparação da margarina. A hidrogenação é uma técnica padrão na indústria de alimentos para converter óleos vegetais em margarinas. Esse processo é chamado de ‘endurecimento de óleos’. A reação de hidrogenação deve ser cuidadosamente controlada, pois se houver redução de todas as ligações duplas carbono-carbono ocorrerá produção de gordura dura, com consistência da gordura animal. Alguns estudos têm associado o consumo de gorduras saturadas às doenças do coração. Ao contrário dos óleos vegetais poli-insaturados, que tendem a reduzir os níveis de colesterol sanguíneo, as gorduras *trans* produzidas pela hidrogenação parcial têm efeitos hipercolesterolênicos semelhantes àqueles das gorduras saturadas.

As propriedades físicas de um ácido graxo dependem do comprimento da cadeia hidrocarbônica e do grau de insaturação. Assim os pontos de

fusão dos ácidos graxos saturados aumentam de acordo com o aumento das respectivas massas moleculares devido às interações de Van der Waals aumentadas entre as moléculas. Já os ácidos graxos insaturados com configuração *cis* tem uma dobra na molécula devido à configuração (Figura 5), isso faz com que esses ácidos graxos não tenha um encaixe perfeito na estrutura cristalina. Portanto, os ácidos graxos insaturados têm pontos de fusão menores que os ácidos graxos saturados de massas moleculares comparáveis. Os pontos de fusão dos ácidos graxos insaturados diminuem de acordo com o número de ligações duplas. Por exemplo, um ácido graxo saturado que contém 18 átomos de carbono funde a 69 °C, enquanto um que tiver uma dupla ligação funde a 13 °C e um com duas duplas funde a – 5 °C e a – 11 °C se tiver três duplas ligações.

A nomenclatura IUPAC para os ácidos graxos saturados é feita de acordo com a nomenclatura para ácidos carboxílicos que vocês estudaram em Fundamentos de Química Orgânica, conforme tabela acima. Para os ácidos graxos insaturados a nomenclatura IUPAC também é a mesma para ácidos carboxílicos, porém deve-se indicar a posição das ligações duplas e colocar a estereoquímica *cis* na frente, conforme mostrado na tabela acima. Porém, a nomenclatura IUPAC não é a mais utilizada para os ácidos graxos. Esses ácidos são mais conhecidos pelos seus nomes triviais, que vocês podem ver na tabela.

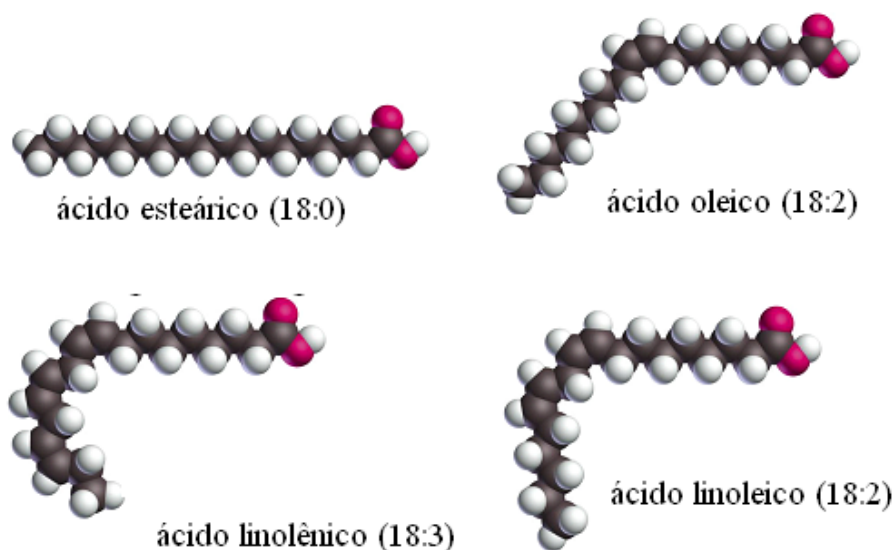
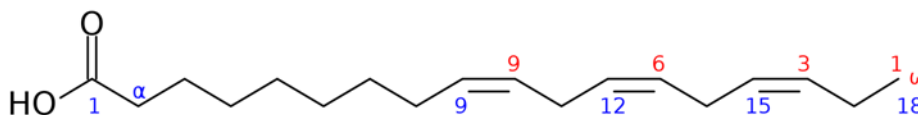


Figura 05 - Estrutura de ácidos graxos insaturados
 Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.489.

ÁCIDOS GRAXOS ÔMEGA

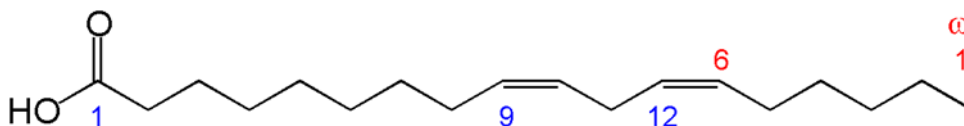
Ômega é um termo usado para indicar a posição da primeira ligação dupla, a partir da terminação metila de um ácido graxo insaturado. Por exemplo, o ácido linoleico é chamado de ácido graxo ômega-6 porque sua primeira ligação dupla está no sexto carbono, e o ácido linolênico é chamado ácido graxo ômega-3, pois sua primeira ligação dupla está no terceiro carbono (Figura 6).

Ácido graxo ômega 3



Ácido linolênico

Ácido graxo ômega 6



Ácido linoleico

Figura 06 - Estrutura dos ácidos graxos linoleico e linolênico
Fonte: BRUCE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.489.

REAÇÕES DOS TRIACILGLICERÓIS E DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os triacilgliceróis sofrem algumas reações características de éster como a hidrólise catalizada por ácido e a hidrólise catalizada por base (Saponificação). A hidrólise ácida produz glicerol e uma mistura de três ácidos graxos (Figura 7). A hidrólise básica produz glicerol e uma mistura de três sais de ácidos carboxílicos (sabão) (Figura 8).

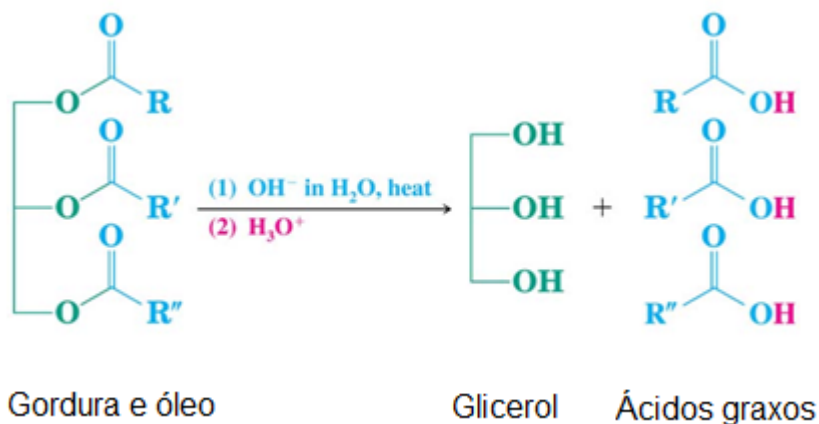


Figura 07 - Hidrólise ácida de um triacilglicerol

Fonte: SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg372.

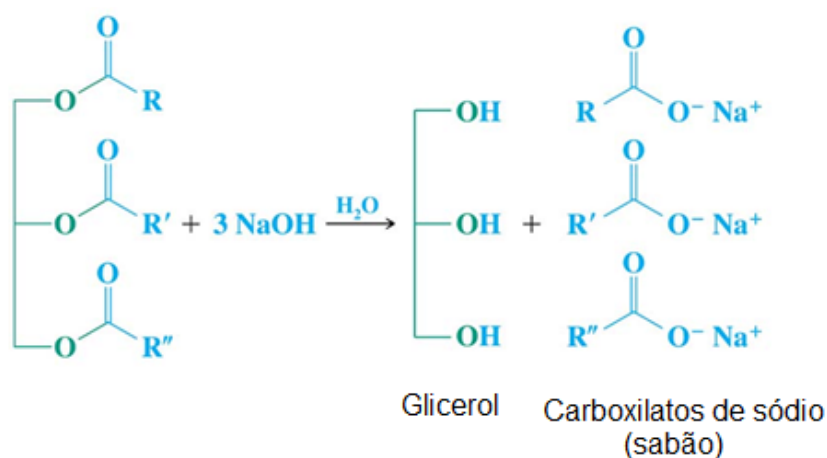


Figura 08 - Hidrólise básica de um triacilglicerol

Fonte: SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg376.

Os ácidos graxos sofrem reações típicas de ácidos carboxílicos. Eles reagem com hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) para formar álcoois, com álcool em meio ácido para formar éster, e com cloreto de tionila para formar cloretos de acila (Figura 9).

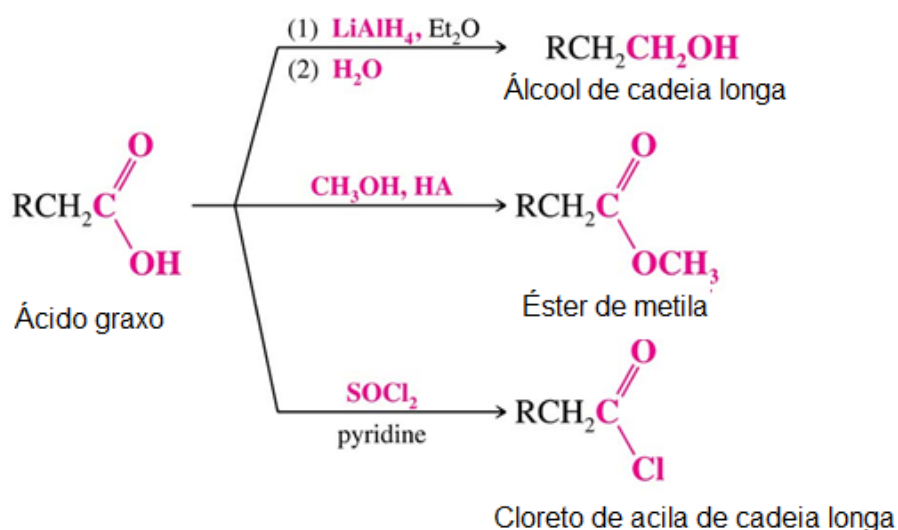


Figura 09 - Reações do grupo carboxílico dos ácidos graxos

Fonte: SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg378.

As ligações duplas das cadeias de carbono dos ácidos graxos sofrem reações de adição características de alenos (Figura 10).

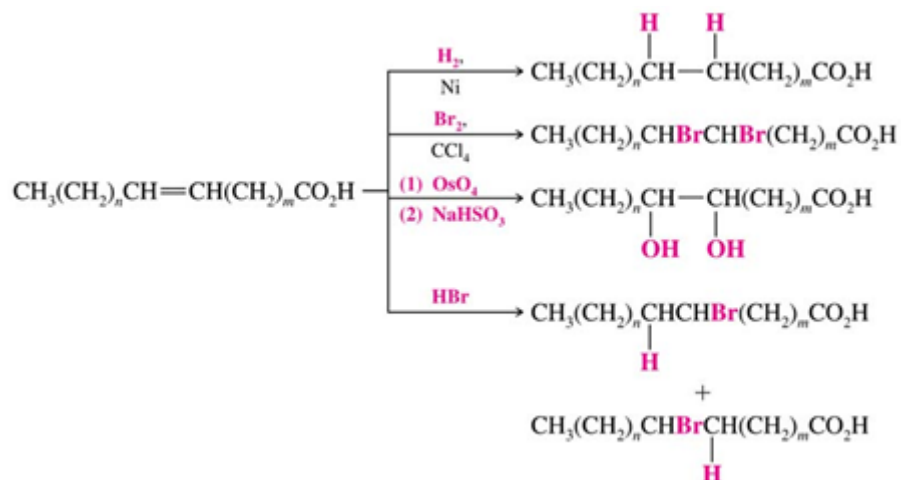


Figura 10 - Reações de adição dos ácidos graxos

Fonte: SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*, v.2, 9ª. Ed., 2009, pg379.

CERAS

As ceras são sólidos que repelem a água e fazem parte dos revestimentos de proteção de vários seres vivos, incluindo as folhas de plantas, a pele dos animais e as penas dos pássaros. Em geral, elas são misturas de ésteres formados por ácidos carboxílicos e álcoois de cadeia longa. Geralmente

possuem um número par de átomos de carbono. Por exemplo, a cera de abelha (Figura 11) tem um componente ácido carboxílico de 16 carbonos e outro componente álcool de 30 carbonos. A cera de carnaúba (Figura 12), resultado de um ácido carboxílico com 32 carbonos e de um álcool de 34 carbonos. A cera de espermacete (Figura 13) com 32 carbonos, componente da cabeça da baleia cachalote. A lanolina, cera da lã do carneiro, é uma mistura de três ésteres (Figura 14).

▶ Cera de Abelha



Figura 11 - Estruturas da cera de abelha
Fonte: Desenhado pelo próprio autor

▶ Cera de Carnaúba



Figura 12 - Estruturas da cera de carnaúba
Fonte: Desenhado pelo próprio autor

▶ Cera de Espermacete (Baleia Cachalote)

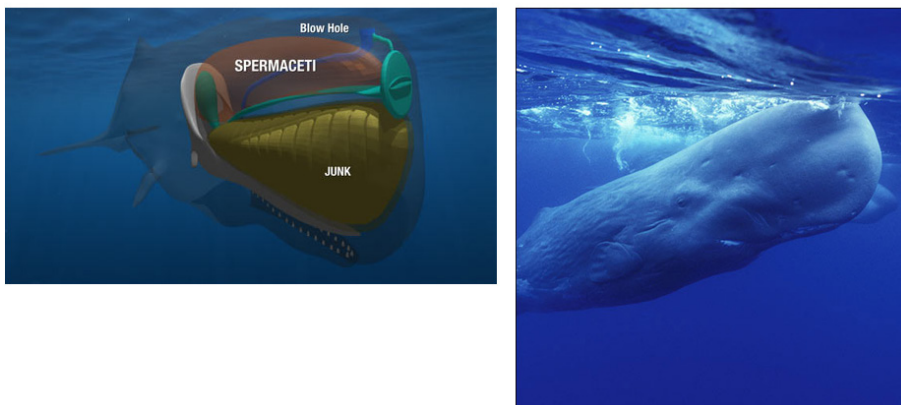


Figura 13 - Estruturas da cera de espermacete
Fonte: Desenhado pelo próprio autor

▶ Lanolina (Carneiro)

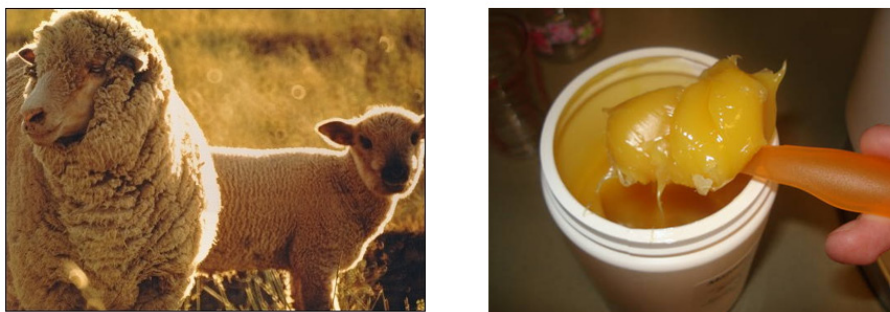


Figura 14 - Estruturas da cera da lanolina
Fonte: Desenhado pelo próprio autor

FOSFOLIPÍDIOS

Fosfolipídios também chamados de fosfoglicerídios são os componentes principais das membranas celulares. Os fosfolipídios são ésteres de ácido fosfórico, e são divididos em dois tipos: os glicerofosfolipídios e os esfingolipídios. Os glicerofosfolipídios são similares aos triacilgliceróis, exceto no carbono C-3, ao invés do grupo OH terminal do glicerol ser

esterificado com ácido graxo, ele está esterificado com ácido fosfórico, formando um ácido fosfatídico conforme podemos observar na figura 15. O grupo fosfato no C-3 também pode estar ligado a um amino álcool como a colina [HOCH₂CH₂N(CH₃)₃]⁺, formando a fosfatidilcolina, a etanolamina (HOCH₂CH₂NH₂) formando a fosfatidiletanolamina ou ligado a serina [HOCH₂CH(NH₂)CO₂H] formando a fosfatidilserina (Figura 16).

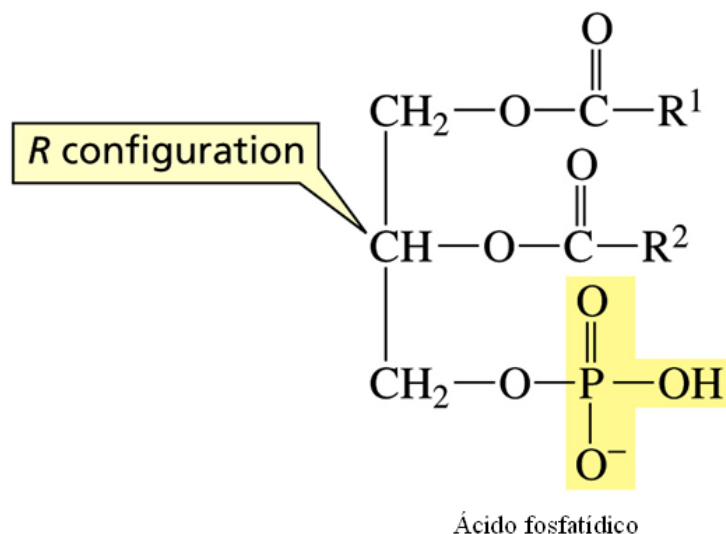


Figura 15 - Estrutura do ácido fosfatídico.

Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.494.

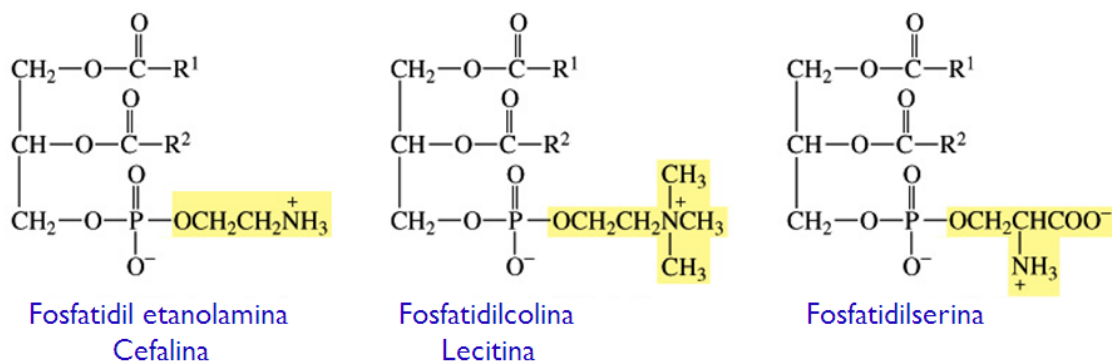


Figura 16 - Estrutura de glicerofosfolipídios.

Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.495.

Os ácidos fosfatídicos são os glicerofosfolipídios mais simples e estão presentes em pequenas quantidades nas membranas. As fosfatidiletanolaminas são também chamadas de cefalinas, e as fosfatidilcolinas são chamadas de lecitinas. As lecitinas são usadas como emulsificante de alimentos como, por exemplo, na maionese a fim de evitar a separação dos componentes aquosos e lipídicos.

Os fosfolipídios são encontrados amplamente nos tecidos das plantas e dos animais e fazem parte de aproximadamente 50 a 60% das membranas celulares. Eles possuem uma cauda de hidrocarboneto apolar longa, ligada a uma cabeça iônica polar, como podemos observar na figura 17. Eles se organizam nas membranas celulares em uma bicamada lipídica, com as caudas apolares no centro da bicamada e a cabeça polar no lado externo. Essa bicamada serve como barreira contra a passagem de água, íons e outros componentes dentro e fora das células.

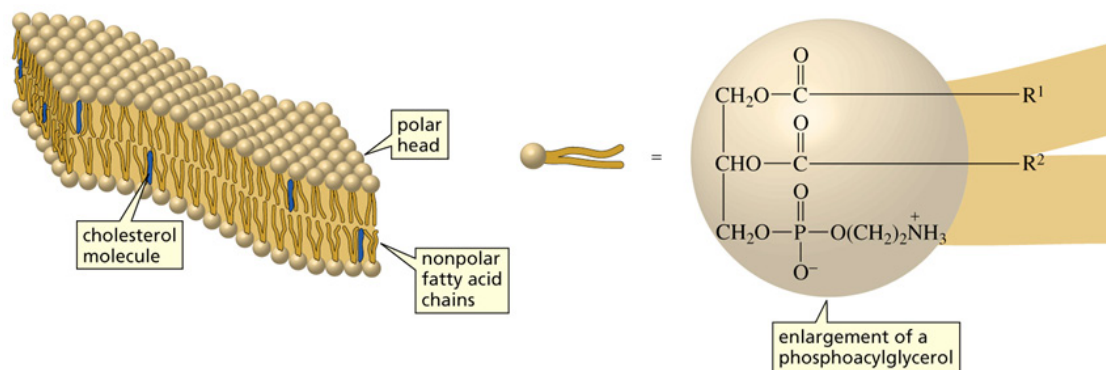


Figura 17 - Estrutura da bicamada lipídica da membrana celular.
Fonte: BRUCE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.495.

Os esfingolipídios também são encontrados nas membranas celulares e são os principais componentes das bainhas de mielina das fibras nervosas. Os esfingolipídios são o segundo maior grupo de fosfolipídios. Eles possuem uma esfingosina em vez de glicerol como mostrado na figura 18.

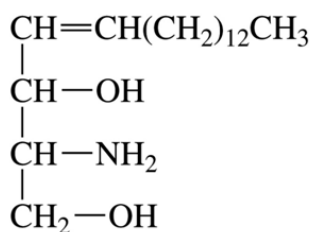


Figura 18 - Estrutura da esfingosina.
Fonte: BRUCE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.496.

Os esfingolipídios são classificados em esfingomielinas e cerebrosídeos. A diferença entre eles é que nas esfingomielinas, o grupo OH primário da esfingosina está ligado à fosfatidilcolina ou à fosfatidiletanolamina. Enquanto, nos cerebrosídeos, o grupo OH primário da esfingosina está ligado a um resíduo de açúcar através de uma ligação β -glicosídica (Figura 19).

Os esfingolipídios são abundantes no cérebro e nos tecidos nervosos, onde são constituintes do revestimento dos axônios (bainha de mielina).

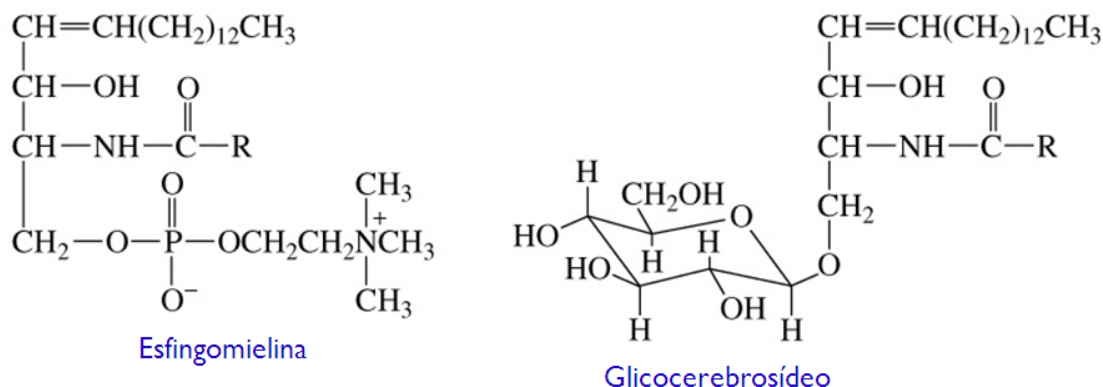


Figura 19 - Estrutura dos esfingolipídios.

Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.497.

EICOSANÓIDES

São chamadas de eicosanóides as substâncias derivadas do ácido araquidônico (Figura 23). Formam essa classe de compostos as prostaglandinas, as tromboxanas e os leucotrienos. As prostaglandinas são encontradas em todos os tecidos do corpo e são responsáveis pela regulação de uma variedade de respostas fisiológicas como inflamação, pressão sanguínea, coagulação sanguínea, febre, dor, indução de atividade física e o ciclo do sono-vigília. Todas as prostaglandinas têm um anel de cinco membros com uma cadeia carbônica de sete átomos e uma função ácido carboxílico no final e outra cadeia hidrocarbônica de oito átomos (Figura 20).

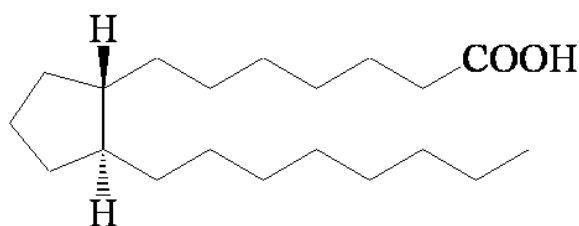


Figura 20 - Estrutura da prostaglandina.

Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.497.

A nomenclatura das prostaglandinas é dada de acordo com o formato PGX, onde X indica o grupo funcional no anel ciclopentano. As prostaglandinas são classificadas de acordo com a posição do grupo funcional e da dupla em: PGA, PGB, PGC, PGD, PGE e PGF. A posição da ligação dupla no anel determina se a prostaglandina é PGA, PGB ou PGC (Figura 21). As PGD e PGE são β -hidroxicetonas e as PGF são 1,3-dióis. Nas

PGE e PGF, os números subscritos indicam o total de ligações duplas nas cadeias laterais, e o α e o β indicam a configuração dos dois grupos OH na PGF conforme mostrado na figura 22, onde α indica um diol cis e β indica um diol trans.

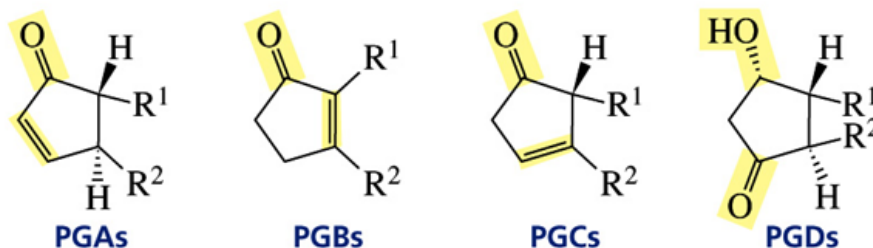
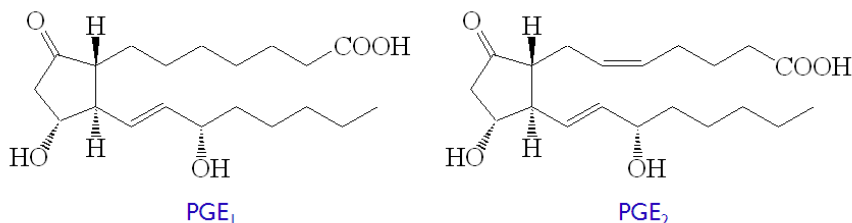


Figura 21 - Nomenclatura das prostaglandinas.
Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.498.

► PGEs - β -Hidroxi-cetonas (número sobrescrito = duplas)



► PGFs – 1,3-Diois (α = cis e β = trans configuração das OH)

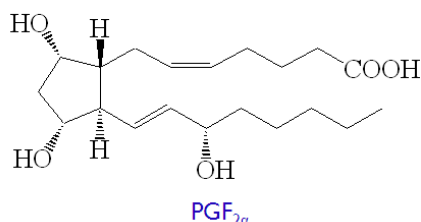


Figura 22 - Nomenclatura das PGEs e PGFs.
Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.498

As prostaglandinas são sintetizadas a partir do ácido araquidônico (Figura 23), um ácido graxo com 20 átomos de carbono e quatro ligações duplas *cis*. O ácido araquidônico, além de servir como precursor para as prostaglandinas, é também o precursor das tromboxanas e das prostacilinas. As tromboxanas constriem os vasos sanguíneos e estimulam a agregação plaquetária, o primeiro passo para a coagulação sanguínea. As prostacilinas têm efeito oposto: causam a dilatação dos vasos sanguíneos e a inibição da agregação plaquetária.

biosynthesis of prostaglandins, thromboxanes, and prostacyclins

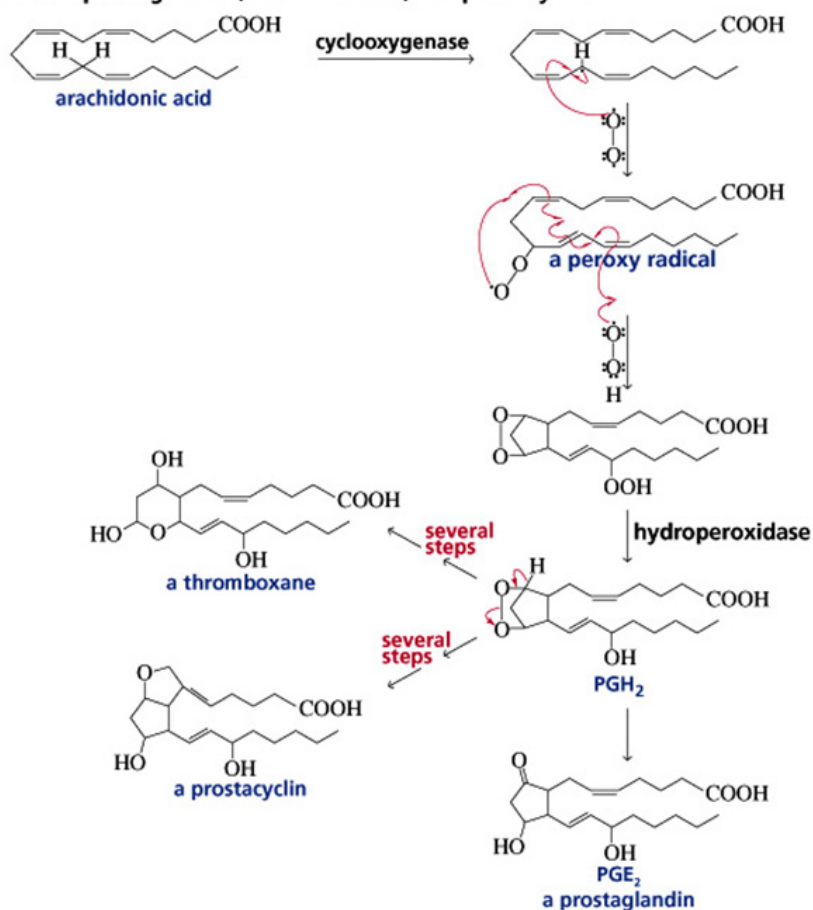


Figura 23 - Biosíntese das prostaglandinas e tromboxanas.
 Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.499

Os leucotrienos também são derivados do ácido araquidônico (Figura 24). Os leucotrienos estão envolvidos em reações alérgicas, inflamatórias e ataque do coração, pois induzem à contração do músculo que cobre as vias aéreas dos pulmões. Além disso, eles também conduzem aos sintomas da asma e estão relacionados com o choque anafilático.

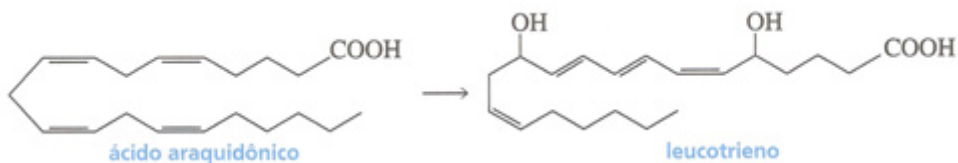


Figura 24 - Estrutura do leucotrieno.
 Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.500

TERPENOS

Os terpenos compõem um grupo vasto e diversificado de lipídios, encontrados em todos os organismos vivos. Mais de 20 mil terpenos são conhecidos. Eles podem ser hidrocarbonetos ou podem conter oxigênio em grupos funcionais alcoóis, cetonas, aldeídos ou ácidos carboxílicos. Eles são classificados de acordo com um número de átomos de carbono em monoterpenos, diterpenos, sesquiterpenos, serterterpenos, triterpenos e tetraterpenos. Os monoterpenos contêm 10 carbonos, os sesquiterpenos 15 átomos de carbono, os diterpenos 20, os serterterpenos 25, os triterpenos 30 e os tetraterpenos 40 átomos de carbono. Os terpenóides são sintetizados a partir da junção de unidades de pirofosfato de isopentenila e pirofosfato de dimetilalila de forma cabeça-cauda (Figura 25). O pirofosfato de isopentenila vem da reação da acetil-CoA com o malonil-CoA, seguido de redução com NADPH (Figura 26). O pirofosfato de isopentenila é convertido em pirofosfato de dimetilalila por uma reação de isomerização catalisada por enzima (Figura 27). O pirofosfato de isopentenila reage com o pirofosfato de dimetilalila para formar o pirofosfato de geranila (Figura 25) que é o precursor de todos os monoterpenos (Figura 28). O pirofosfato de geranila reage com outra molécula de pirofosfato de isopentenila para formar o pirofosfato de farnesila que é o precursor dos sesquiterpenos, como por exemplo, o farneseno (Figura 29). O pirofosfato de farnesila pode reagir com outra molécula de pirofosfato de farnesila para formar o esqualeno, precursor dos triterpenos (Figura 30).

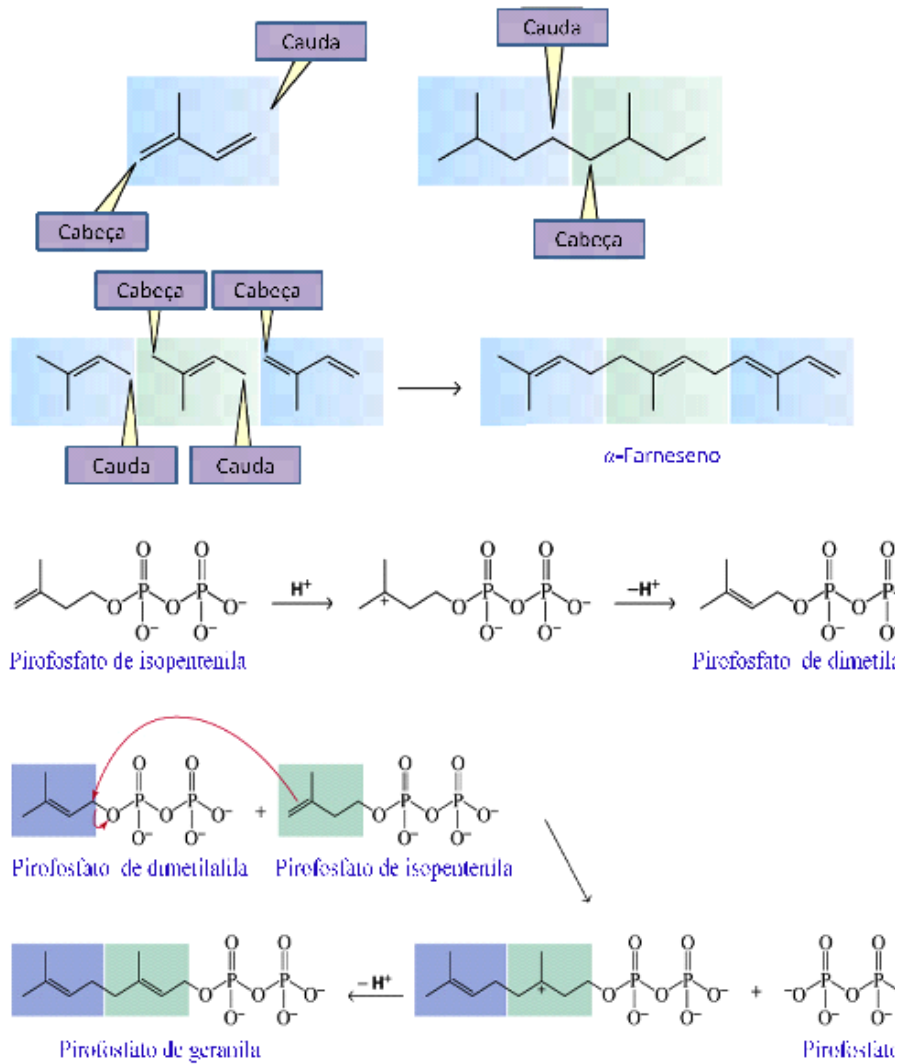


Figura 25 - Biossíntese de terpenos.

Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.501; 502; 506.

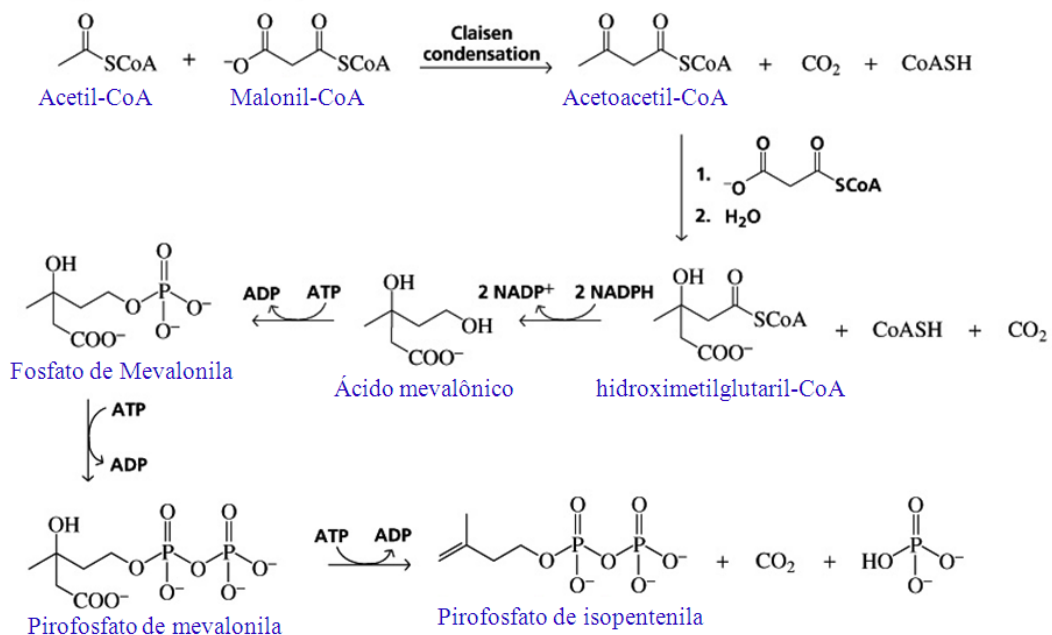


Figura 26 - Biossíntese do pirofosfato de isopentenila.

Fonte: BRUCE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.501; 502; 504.

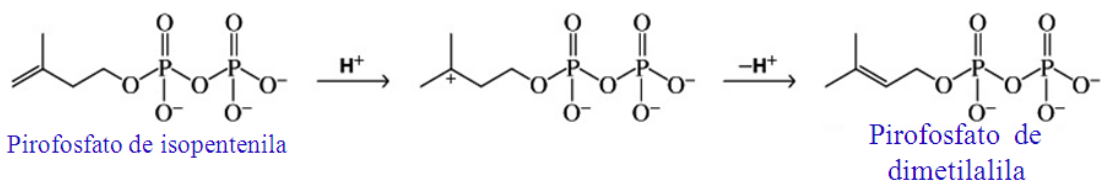


Figura 27 - Biossíntese do pirofosfato de dimetilalila.

Fonte: BRUCE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.501; 502; 506.

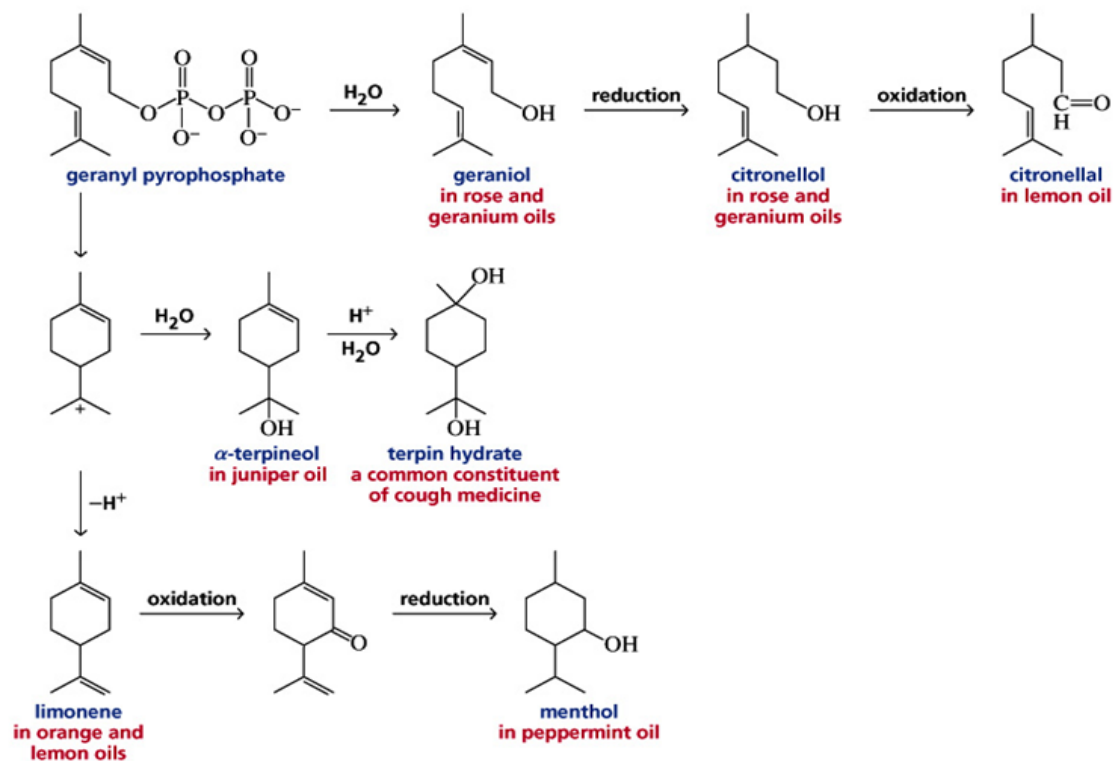


Figura 28 - Biossíntese de monoterpénos.

Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.506.

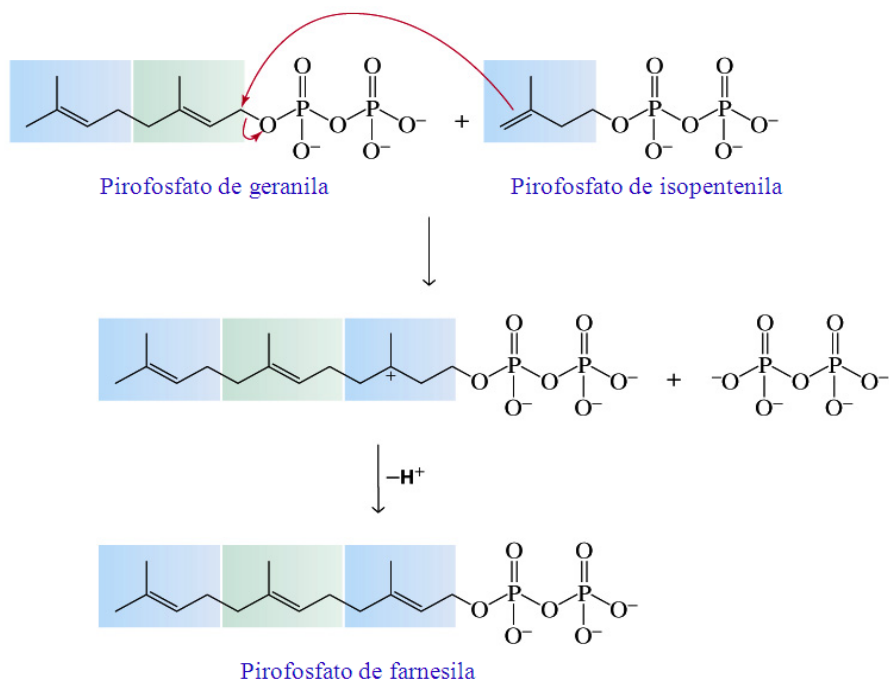


Figura 29 - Biossíntese do pirofosfato de farnesila.

Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.507.

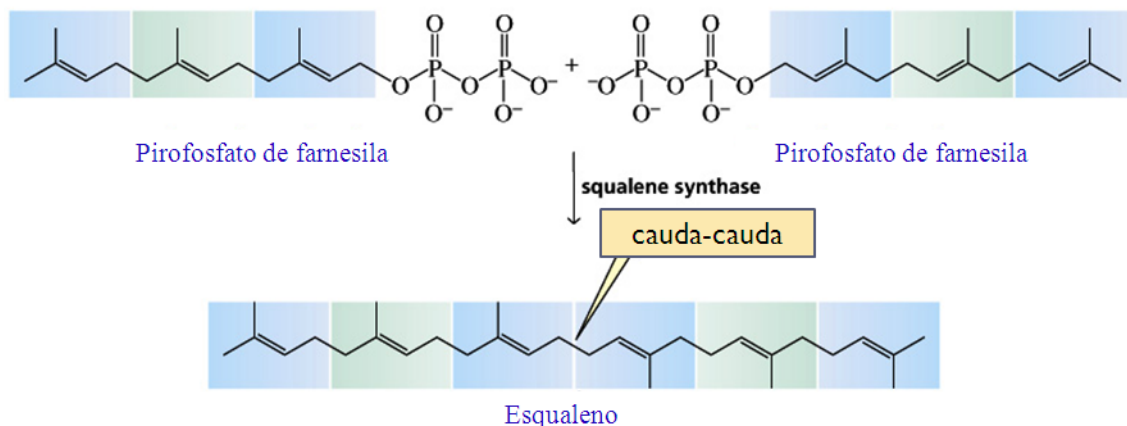


Figura 30 - Biossíntese do esqualeno.

Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.508.

ESTERÓIDES

Os esteróides também são lipídios porque são substâncias apolares. Devido ao seu caráter apolar eles atravessam membranas celulares, podendo deixar as células nas quais são sintetizados e entrar nas células alvo. Dentre esses compostos estão os hormônios sexuais femininos e masculinos, os hormônios adrenocorticóides, as vitaminas D, os ácidos biliares e o colesterol.

Os esteróides são moléculas derivadas do triterpeno lanosterol (Figura 31), cujas as estruturas são baseadas em um sistema de anel tetracíclico. Os quatro anéis são denominados A, B, C e D. A, B e C são anéis de seis membros e D é um anel de cinco membros (Figura 32). Os anéis A, B e C adotam as conformações cadeira. Dois anéis de ciclo-hexano podem se juntar de maneira *cis* ou *trans* (Figura 33), sendo a conformação *trans* a mais estável.

O lanosterol é formado a partir do esqualeno. A primeira etapa na conversão do esqualeno em lanosterol é a epoxidação da ligação dupla 2,3 do esqualeno. Posteriormente ocorre a abertura do epóxido catalisada por ácido seguida de uma série de ciclizações resultando no cátion protosterol. A eliminação de um próton em C-9 no cátion inicia uma série de troca 1,2 de hidreto e 1,2 de metila, resultando no lanosterol (Figura 34).

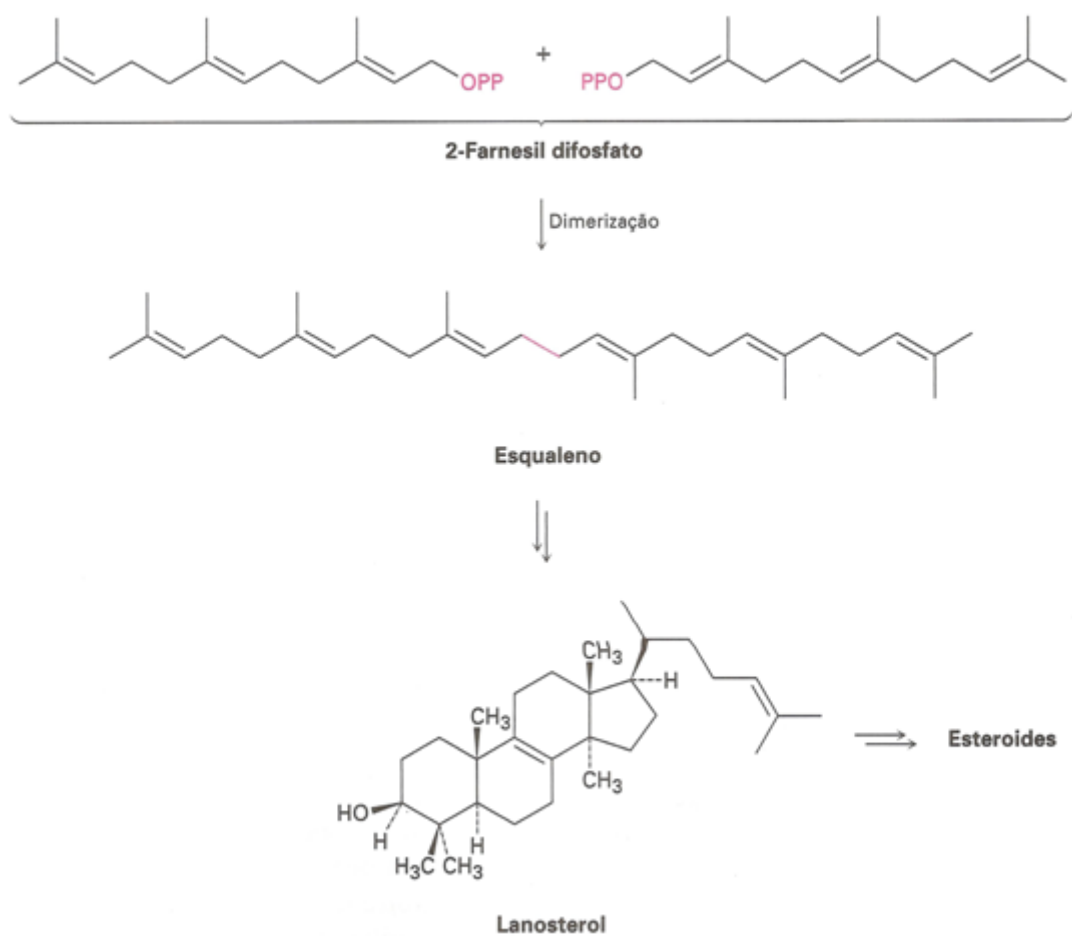


Figura 31 - Biossíntese do lanosterol.

Fonte: Mc MURRY, *Química Orgânica*, v.2/Combo, 7ª. Ed., 2011, pg. 1011.

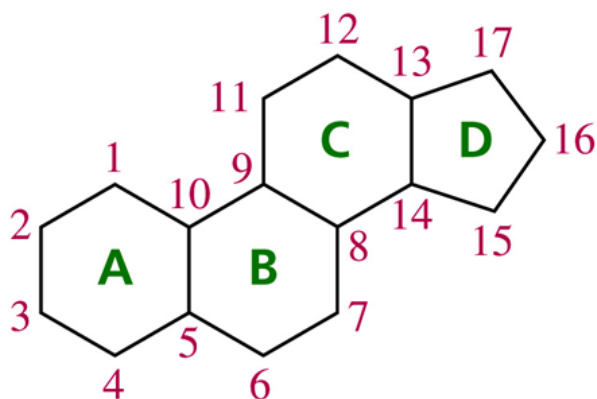


Figura 32 - Sistema de anéis dos esteróides.

Fonte: BRUCE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.509.

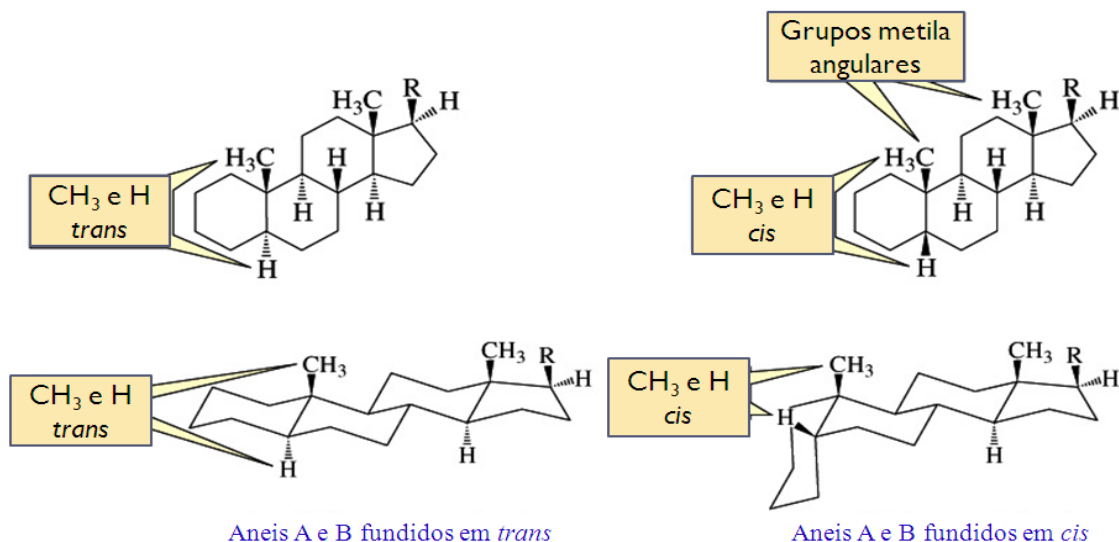


Figura 33 - Conformações cis e trans dos esteróides.
 Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.510.

O membro mais abundante da família dos esteróides nos animais é o colesterol, precursor de todos os outros esteróides. Colesterol palavra derivada das combinações do grego “bile” (choles) e “sólido” (stereos). O colesterol é componente importante das membranas celulares, ele é essencial à vida. O colesterol é biossintetizado a partir do esqualeno (Figura 34).

► Biossíntese

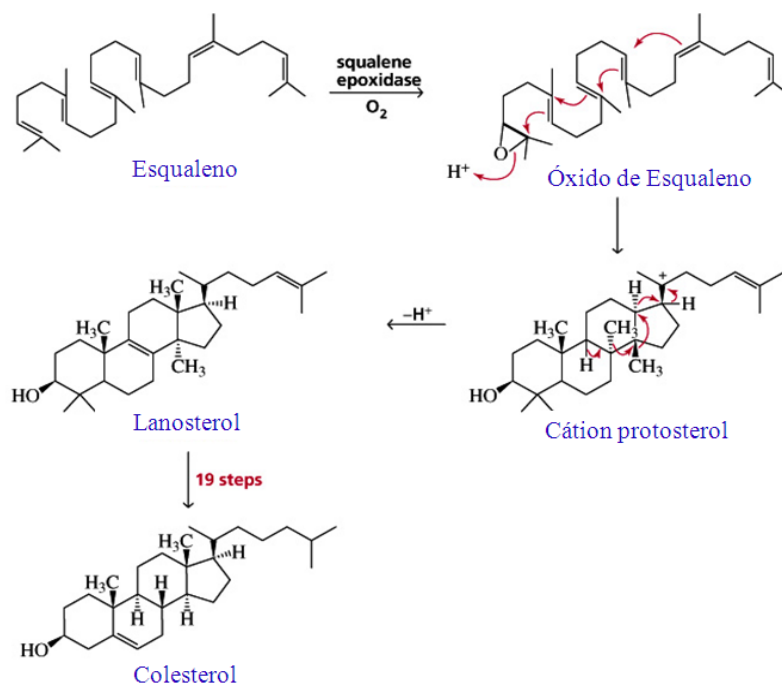


Figura 34 - Biossíntese do colesterol.
 Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.510.

Nos seres humanos, a maior parte dos esteróides funciona como hormônios, mensageiros químicos que são secretados pelas glândulas endócrinas e levados pela corrente sanguínea para os tecidos-alvo. Os hormônios estereoidais podem ser divididos em cinco classes: glicocorticóides, mineralocorticóides, androgênios, estrogênios e progesteroa. Os glicocorticóides e os mineralocorticóides são sintetizados no córtex adrenal e são conhecidos como esteróides adrenocorticais. Os glicocorticóides, estão envolvidos no metabolismo da glicose, das proteínas e dos ácidos graxos. A cortisona é um glicocorticóide, devido ao seu efeito antiinflamatório, é usado no tratamento da artrite e outras condições inflamatórias. Os mineralocorticóides controlam o inchaço dos tecidos, regulando o equilíbrio de Na^+ , K^+ , Cl^- e HCO_3^- pelos rins. A aldosterona é um exemplo de mineralocorticóide (Figura 35).

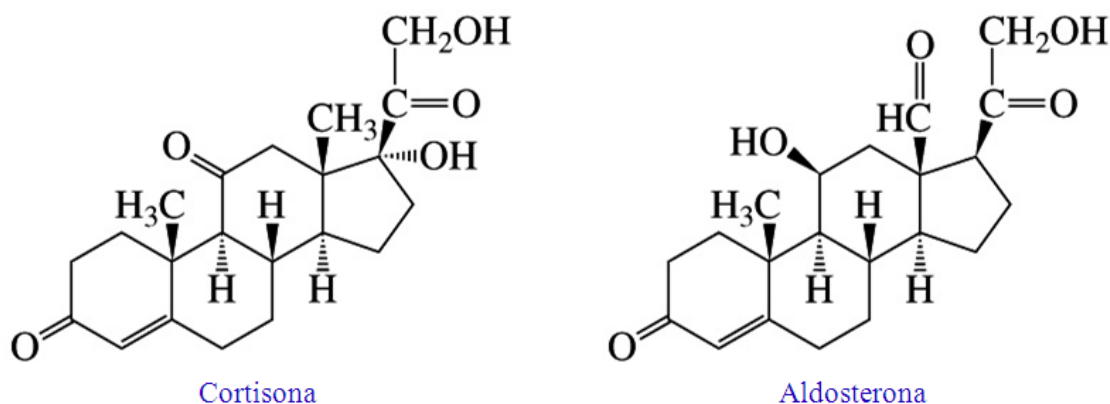


Figura 35 - Estrutura da cortisona e da aldosterona.
 Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.511.

A testosterona e a androsterona são os dois hormônios sexuais masculinos mais importantes e são conhecidos como androgênios. Os androgênios são sintetizados nos testículos a partir do colesterol e são responsáveis pelo desenvolvimento das características sexuais masculinas secundárias durante a puberdade e pela promoção do crescimento dos tecidos e músculos. A testosterona e a 5 α -di-hidrotestosterona são exemplos de androgênios (Figura 36).

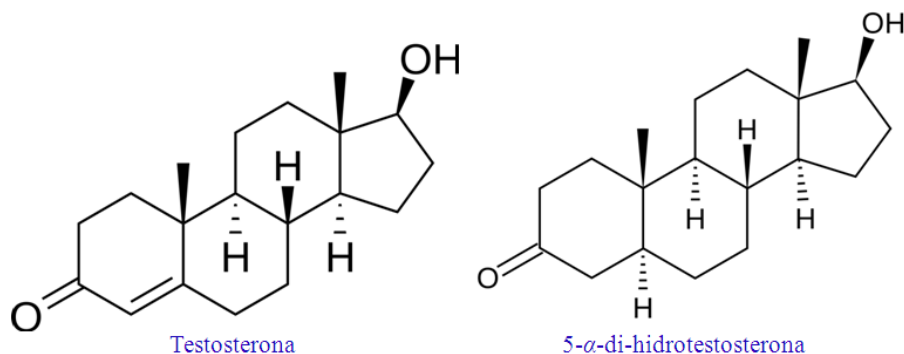


Figura 36 - Estrutura da testosterona e 5 α -di-hidrotestosterona.
Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4^a. Ed., 2006, pg.511.

O estradiol e a estrona (Figura 37), conhecidos como estrogênios, são os dois hormônios sexuais femininos mais importantes. São sintetizados nos ovários a partir da testosterona, e são responsáveis pelo desenvolvimento das características secundárias femininas e pela regulação do ciclo menstrual. A progesterona é o hormônio sexual essencial para a preparação do útero para a implantação do óvulo fertilizado durante a gravidez. Previne também a ovulação durante a gravidez.

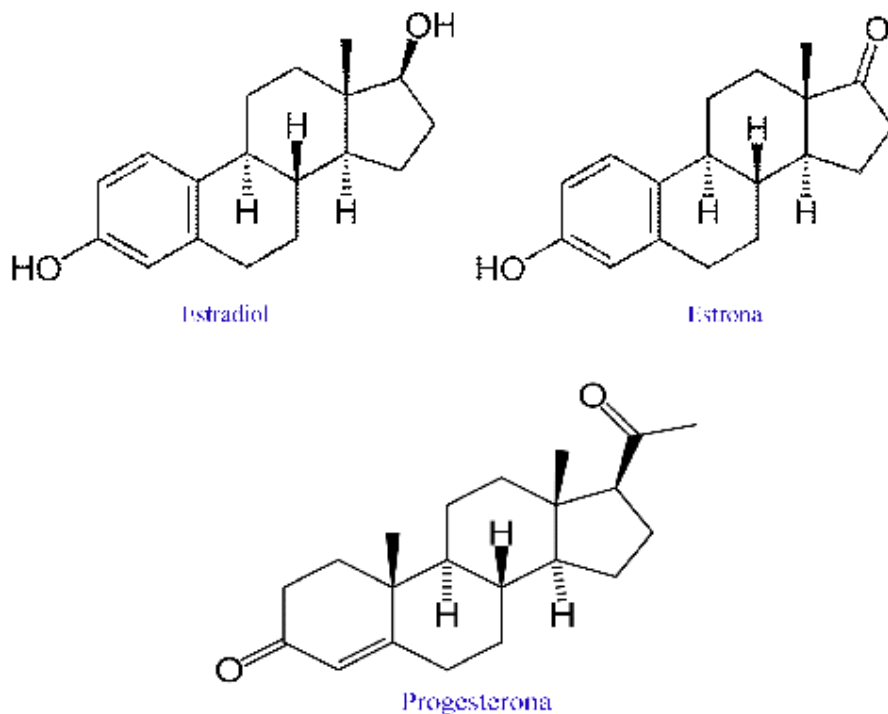


Figura 37 - Estrutura do estradiol, estrona e progesterona.
Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4^a. Ed., 2006, pg.511.

O colesterol, além de ser o precursor de todos os hormônios esteroideais em animais é o precursor dos ácidos biliares. Os ácidos biliares, ácido cólico e ácido quenodesoxicólico são sintetizados no fígado, armazenados na vesícula biliar e secretados no intestino delgado, onde agem como agentes emulsificantes auxiliando na absorção de óleos e gorduras.

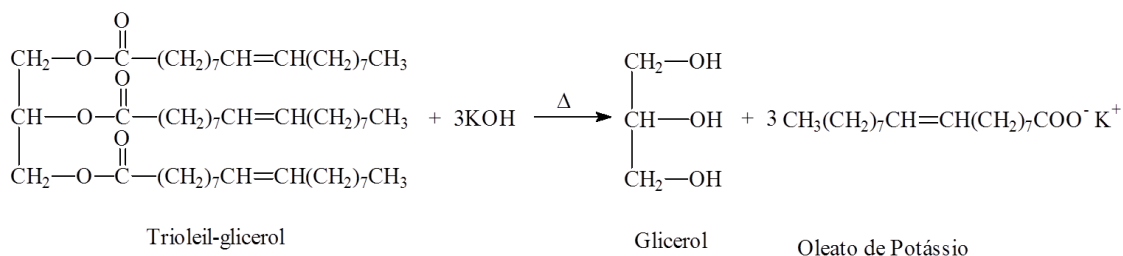


Figura 38 - Estrutura do ácido cólico e do ácido quenodesoxicólico.
 Fonte: BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.512.

CONCLUSÃO

Nesta aula aprendemos que os lipídios diferentemente dos carboidratos, proteínas e ácidos nucleicos, são caracterizados por uma propriedade física, sua solubilidade em solventes apolares, em vez de sua estrutura. Vimos que são substâncias orgânicas encontradas em todos os organismos vivos. Aprendemos que as gorduras são lipídios animais, e são sólidos à temperatura ambiente, enquanto os óleos são os lipídios vegetais, e são líquidos à temperatura ambiente e são os lipídios mais encontrados. Além disso, aprendemos também que eles são lipídios de armazenamento de energia. Vimos que o colesterol é o mais abundante dos esteróides em animais, além de ser o precursor de todos os outros esteróides, dos ácidos biliares e também da vitamina D. O colesterol é componente importante das membranas celulares.



RESUMO

Nesta aula aprendemos sobre os lipídios, os quais são substâncias orgânicas apolares encontradas em organismos vivos. São lipídios as gorduras, óleos, ceras, fosfolipídios, esfingolipídios, os eicosanóides, os terpenos e os esteróides. Eles podem ser divididos em dois grupos: àqueles que contêm ligações ésteres e podem ser hidrolizados como as gorduras, óleos, ceras e os fosfolipídios e aqueles que não contêm ligações ésteres e não podem ser hidrolizados como os esfingolipídeos, eicosanóides, terpenos e os es-

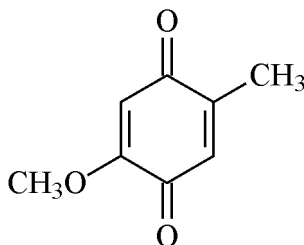
teróides. As gorduras, óleos e as ceras são lipídios de armazenamento, os glicerolipídios e esfingolipídios são lipídios de membrana e os outros são sinalizadores químicos.

As gorduras e óleos são triacilgliceróis (triglicerídios) que são substâncias que têm os três grupos OH do glicerol esterificado com ácidos graxos. Os fosfolipídios são fosfoacilgliceróis, ou seja, um dos grupos OH do glicerol está esterificado com ácido fosfórico em vez de ácido graxo. Os esfingolipídios ao invés de glicerol contêm uma esfingosina. Os esfingolipídios são classificados em esfingomielinas e cerebrosídeos. Os eicosanóides incluem as prostaglandinas, as tromboxanas e os leucotrienos. Eles são derivados do ácido araquidônico, são encontrados em todos os tecidos do corpo e possuem muitas atividades fisiológicas. Os terpenóides são lipídios derivados do pirofosfato de isopentenila com o pirofosfato de dimetilalila. Eles são classificados de acordo com o número de carbonos em monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, terterpenos, triterpenos e tetraterpenos. Os esteróides são lipídios com uma armação característica de carbono tetracíclico. São esteróides os hormônios sexuais femininos e masculinos, os hormônios adrenocorticóides, as vitaminas D, os ácidos biliares e o colesterol. Os esteróides são amplamente encontrados nos tecidos do corpo e possuem uma grande variedade de atividades fisiológicas. Eles são biossintetizados a partir do triterpeno lanosterol.



ATIVIDADES

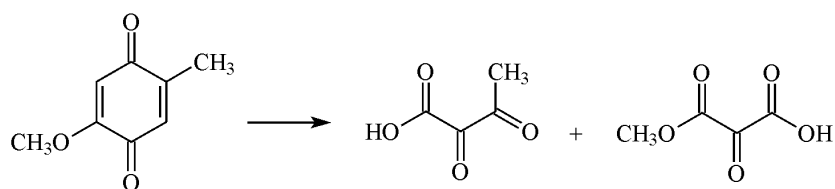
1. Explique a diferença entre o ponto de fusão do ácido oléico (13 °C) e do ácido linoleico (-5 °C):
2. Desenhe as estrutura dos produtos que seriam formados a partir da reação do composto abaixo com KMnO_4 alcalino a quente, seguido de H_3O^+ :



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Como vocês podem ver na figura 5, o ácido oléico e o ácido linoleico são ácidos graxos insaturados, um com uma ligação dupla e o outro com duas ligações duplas, respectivamente. Essa insaturação faz com que a molécula apresente uma dobra dificultando o seu empacotamento no retículo cristalino e, portanto menos interações intermoleculares, conseqüentemente menores ponto de fusão. Quanto maior o número de ligações duplas, menos interações entre as moléculas e menor o ponto de fusão. Assim podemos explicar porque o ácido oléico com apenas uma ligação dupla tem o ponto de fusão maior que o ácido linoleico com duas ligações duplas.

2. Como vocês viram em reações de alcenos, KMnO_4 a quente é um agente oxidante forte, quebra a ligação dupla e acrescenta carbonila e quebra a ligação C – H e acrescenta OH. Portanto, dois produtos são formados.



AUTO-AVALIAÇÃO

- 1- Defina o que são lipídios e dê sua classificação.
- 2- O que são gorduras e óleos e qual a diferença entre eles?
- 3- Explique a diferença entre o ponto de fusão do ácido esteárico (69 °C) e do ácido palmítico (63 °C). OBS: Procure as estruturas desses ácidos.
- 4- Explique a diferença entre o ponto de fusão do ácido palmítico (63) e do ácido palmitoleico (0 °C).
- 5- Que produtos são formados quando o ácido araquidônico reage com excesso de ozônio, seguido pelo tratamento com H_2O_2 ? OBS: Essa reação é uma ozonólise.

6- Desenhe a estrutura do(s) produto(s) que seria(m) formado(s) a partir da reação do ácido graxo insaturado palmitoleico com cada uma das seguintes condições:

a) Br_2 em CCl_4

b) OsO_4 , seguido por NaHSO_3

c) HBr

d) KMnO_4 alcalino a quente, seguido por H_3O^+

e) SOCl_2 , seguido por excesso de piridina

f) H_2/Ni

7- O que são fosfolipídios? Classifique-os:

8- Qual a função das lecitinas?

9- Classifique os esfingolipídios: Qual a diferença entre eles?

10- Qual a função das prostaglandinas?

11- Qual a função dos leucotrienos?

12- Classifique os terpenos quanto ao número de carbonos.

13- Dê a classificação dos hormônios esteroidais.

14- Quais são os hormônios conhecidos como androgênicos e qual(is) a(s) sua(s) função(ões)?



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula vocês vão aprender a caracterizar os lipídios do óleo de soja e da gema de ovo no laboratório.

REFERÊNCIAS

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**, 4ª. Ed., v. 2, São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2006.

CAREY, F. A. **Química Orgânica**, 7ª. Ed., v.2, Porto Alegre, Boockman, 2011.

Mc MURRY, J. **Química Orgânica**, 7ª. Ed., v.2, São Paulo, Cengage, 2011.

NELSON, D. L., COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**, 5ª. Ed., Porto Alegre, Artmed, 2011.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**, 9ª. Ed., v.2, São Paulo, Gen/LTC, 2009.